

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/17352 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 43/90, 47/18, 47/06 // (A01N 43/90, 43:56, 43:42, 37:06, 37:02, 27:00, 25:32) (A01N 47/18, 43:56, 43:42, 37:06, 37:02, 27:00, 25:32) (A01N 47/06, 43:56, 43:42, 37:06, 37:02, 27:00, 25:32)

[DE/CH]; Rifeldweg 6, CH-4322 Mumpf (CH). FRIEDMANN, Adrian, Alberto [CH/CH]; Hebelstrasse 95, CH-4056 Basel (CH). CORNES, Derek [GB/CH]; Bettenstrasse 22, CH-4123 Allschwil (CH).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08659

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 5. September 2000 (05.09.2000)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

— Mit internationalem Recherchenbericht.

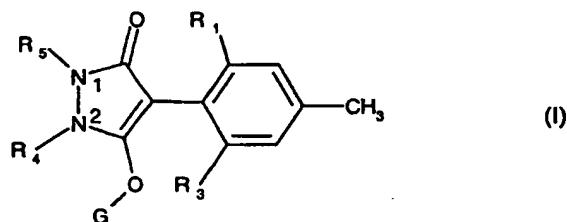
(30) Angaben zur Priorität:
1640/99 7. September 1999 (07.09.1999) CH

— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Titel: HERBICIDE AGENT

(54) Bezeichnung: HERBIZIDES MITTEL



(57) **Abstract:** The invention relates to a selective, herbicidal agent for combating grass and weeds in crop plant cultures containing a) a herbicidal-active amount of a compound of formula (I) wherein the substituents have the significance cited in claim 1; b) a herbicidal-antagonistic amount of a safener selected from cloquintocet, an alkali-, an alkali earth-, sulfonium- or ammonium cation of a cloquintocet, cloquintocet-methyl, mefenpyr, an alkali-, an alkali earth-, sulfonium- or ammonium cation of a mefenpyr and mefenpyr-diethyl; and c) an additive containing a vegetable or animal oil or a mineral oil, an alkyl ester of said oil, or mixtures of said oils and oil derivatives.

WO 01/17352 A1

(57) **Zusammenfassung:** Selektiv-herbizides Mittel zur Bekämpfung von Gräsern und Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen enthaltend a) eine herbizid-wirksame Menge einer Verbindung der Formel (I), worin die Substituenten die in Anspruch 1 angegebene Bedeutungen haben; b) eine herbizid-antagonistisch wirksame Menge eines Safeners ausgewählt aus Cloquintocet, einem Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation des Cloquintocets, Cloquintocet-methyl, Mefenpyr, einem Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation des Mefenpyrs und Mefenpyr-diethyl; und c) ein Additiv enthaltend ein Öl pflanzlichen oder tierischen Ursprungs oder ein Mineralöl, deren Alkylester, oder Mischungen dieser Öle und Ölderivate.

WO 01/17352 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Herbizides Mittel

Die vorliegende Erfindung betrifft neue selektiv-herbizide Mittel zur Bekämpfung von Gräsern und Unkräutern in Kulturen von Nutzpflanzen, insbesondere in Kulturen von Mais und Getreide, welche ein 3-Hydroxy-4-(4-methylphenyl)-5-oxo-pyrazolin-Herbizid, einen Safener (Gegenmittel, Antidot) und ein Öladditiv enthalten und welche die Nutzpflanzen, nicht aber die Unkräuter vor der phytotoxischen Wirkung des Herbizides bewahren, sowie die Verwendung dieser Mittel zur Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen.

Beim Einsatz von Herbiziden können z.B. in Abhängigkeit von der Dosis des Herbizids und der Applikationsart, der Kulturpflanze, der Bodenbeschaffenheit und den klimatischen Bedingungen, wie Belichtungsdauer, Temperatur und Niederschlagsmengen auch die Kulturpflanzen in erheblichem Maße geschädigt werden. Um diesem und ähnlichen Problemen zu begegnen, sind schon verschiedene Stoffe als Safener vorgeschlagen worden, welche befähigt sind, die schädigende Wirkung des Herbizids auf die Kulturpflanze zu antagonisieren, das heißt, die Kulturpflanze davor zu schützen, wobei aber die Herbizidwirkung auf die zu bekämpfenden Unkräuter praktisch nicht beeinträchtigt wird.

Dabei hat es sich gezeigt, daß die vorgeschlagenen Safener sowohl bezüglich der Kulturpflanzen als auch bezüglich des Herbizids und teilweise auch in Abhängigkeit von der Applikationsart oft sehr spezifisch wirken. Dies bedeutet, daß ein bestimmter Safener sich oft nur für eine bestimmte Kulturpflanze und eine spezielle Herbizidstoffklasse oder ein bestimmtes Herbizid eignet. Beispielsweise wurde gefunden, daß die aus EP-A-0 191 736 (Verb. 1.316) und WO 91/07874 (Beispiel 3) sowie aus The Pesticide Manual, 11ed. , British Crop Protection Council, Entry Nr. 154 und 462 bekannten Safener Cloquintocet bzw. Cloquintocet-mexyl und Mefenpyr bzw. Mefenpyr-diethyl zwar die Kulturpflanze vor der phytotoxischen Wirkung von speziellen 3-Hydroxy-4-(4-methylphenyl)-5-oxo-pyrazolin-Derivaten schützen können, jedoch die herbizide Wirkung auf Unkräuter teilweise abschwächen.

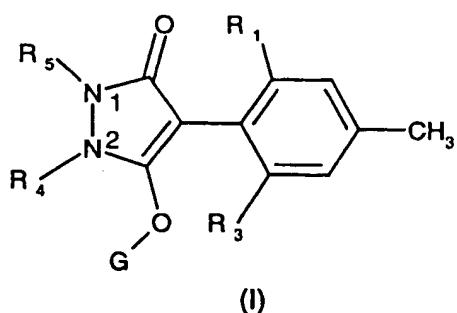
Aus US-A-4,834,908 ist bekannt, daß gewisse Öladditiv-Kombinationen die herbizide Aktivität von Verbindungen aus der Klasse der Cyclohexandione, Benzothiadiazinondioxide, Diphenyletherherbizide und Aryloxyphenoxyherbizide erhöhen können.

- 2 -

Obwohl die 3-Hydroxy-4-(4-methylphenyl)-5-oxo-pyrazolin-Derivate strukturell völlig verschieden von den in der US-A-4,834,908 offenbarten Verbindungen sind, führt die Kombination derartiger Öladditive mit diesen 3-Hydroxy-4-(4-methylphenyl)-5-oxo-pyrazolin-Derivaten ebenfalls zu einer Steigerung der herbiziden Aktivität, jedoch wird auch die Kulturpflanze in erheblichem Maße geschädigt. Daher ist diese Herbizid/Öladditiv-Mischung für die selektive Bekämpfung von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen nicht geeignet.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man mit diesen speziellen 3-Hydroxy-4-(4-methylphenyl)-5-oxo-pyrazolin-Herbiziden Unkräuter sehr erfolgreich selektiv bekämpfen kann ohne die Kulturpflanze zu schädigen, indem man diese Verbindungen in Kombination mit einem Additiv, welches ein Öl pflanzlichen oder tierischen Ursprungs oder ein Mineralöl, deren Alkylester, oder Mischungen dieser Öle und Ölderivate enthält und den Safenern Cloquintocet oder Mefenpyr appliziert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein selektiv-herbizides Mittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln wie Trägerstoffen, Lösungsmitteln und Netzmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus
a) einer herbizid-wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I



worin

R₁ und R₃ unabhängig voneinander Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, durch Halogen substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkoxyalkyl, C₂-C₆-Alkylthioalkyl, Hydroxy, Mercapto, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, Carbonyl, Carboxyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Amino, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino bedeuten;
R₄ und R₅ zusammen eine Gruppe

- 3 -

-C-R₆(R₇)-O-C-R₈(R₉)-C-R₁₀(R₁₁)-C-R₁₂(R₁₃)- (Z₁),
 -C-R₁₄(R₁₅)-C-R₁₆(R₁₇)-O-C-R₁₈(R₁₉)-C-R₂₀(R₂₁)- (Z₂), oder
 -C-R₂₂(R₂₃)-C-R₂₄(R₂₅)-C-R₂₆(R₂₇)-O-C-R₂₈(R₂₉)-; (Z₃) bedeute

worin R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} , R_{27} , R_{28} und R_{29} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl stehen, wobei an die Kohlenstoffatome der Gruppen Z_1 , Z_2 oder Z_3 ein Alkylenring, welcher zusammen mit den Kohlenstoffatomen der Gruppen Z_1 , Z_2 oder Z_3 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthält und durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, entweder anelliert oder spiroverknüpft sein kann, oder dieser Alkylenring mindestens ein Ringatom der Gruppen Z_1 , Z_2 oder Z_3 überbrückt;

G Wasserstoff, -C(X₁)-R₃₀, -C(X₂)-X₃-R₃₁, -C(X₄)-N(R₃₂)-R₃₃, -SO₂-R₃₄, ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation oder -P(X₅)(R₃₅)-R₃₆ oder -CH₂-X₆-R₃₇ bedeutet:

X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 und X_6 unabhängig voneinander. Sauerstoff oder Schwefel bedeuten:

R_{30} , R_{31} , R_{32} und R_{33} unabhängig voneinander Wasserstoff

- 4 -

Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Di-C₃-C₇-cycloalkylamino, C₃-C₇-Cycloalkoxy oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes C₃-C₇-Cycloalkoxy bedeuten;

R₃₄, R₃₅ und R₃₆ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Cyanoalkyl, C₁-C₁₀-Nitroalkyl, C₁-C₁₀-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-Cyclalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₀-Alkoxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkenyloxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkinyloxy-alkyl, C₂-C₁₀-Alkylthio-alkyl, C₁-C₅-Alkysulfonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Alkylideneamino-oxy-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Amino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkylcarbonyl-(C₁-C₅-alkyl)-aminoalkyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, Phenyl-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, Phenoxy-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Heteroaryl oder Heteroarylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Heteroarylamino, Diheteroarylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diheteroarylamino, Phenylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenylamino, Diphenylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diphenylamino, C₃-C₇-Cycloalkylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes C₃-C₇-Cycloalkylamino, Di-C₃-C₇-cycloalkylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Di-C₃-C₇-cycloalkylamino, C₃-C₇-Cycloalkoxy, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes C₃-C₇-Cycloalkoxy, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Halogenalkoxy, C₁-C₅-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino sowie Benzyloxy oder Phenoxy, wobei die Benzyl- und Phenylgruppen ihrerseits durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano, Formyl, Acetyl, Propionyl, Carboxyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, oder Nitro substituiert sein können, bedeuten;

und

R₃₇ C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Cyanoalkyl, C₁-C₁₀-Nitroalkyl, C₁-C₁₀-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-Cyclalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₀-Alkoxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkenyloxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkinyloxy-alkyl, C₂-C₁₀-Alkylthio-alkyl, C₁-C₅-Alkysulfoxy-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Alkylideneamino-oxy-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkoxy carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Amino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkylcarbonyl-(C₁-C₅-alkyl)-aminoalkyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, Phenyl-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, Phenoxy-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Heteroaryl, oder Heteroaryl amino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Heteroaryl amino, Diheteroaryl amino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diheteroaryl amino, Phenylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenylamino, Diphenylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diphenylamino, C₃-C₇-Cycloalkylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes C₃-C₇-Cycloalkylamino, Di-C₃-C₇-cycloalkylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Di-C₃-C₇-cycloalkylamino, C₃-C₇-Cycloalkoxy, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes C₃-C₇-Cycloalkoxy oder C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl bedeutet; sowie Salze und Diastereomere der Verbindungen der Formel I, mit der Maßgabe, daß R₁ und R₃ nicht gleichzeitig für Methyl stehen;

b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge eines Safeners ausgewählt aus Cloquintocet, einem Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation des Cloquintocets, Cloquintocet-mexyl, Mefenpyr, einem Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation des Mefenpyrs und Mefenpyr-diethyl; und

c) einem Additiv enthaltend ein Öl pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, oder ein Mineralöl, deren Alkylester oder Mischungen dieser Öle und Ölderivate, enthält.

In den obigen Definitionen ist unter Halogen Fluor, Chlor, Brom und Jod, vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom zu verstehen. Die in den Substituentendefinitionen vorkommenden Alkylgruppen stehen beispielsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl, sowie die Isomeren Pentyle und Hexyle. Geeignete Cycloalkylsubstituenten enthalten 3 bis 6 Kohlenstoffatome und sind z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Diese können durch Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, ein- oder mehrfach substituiert sein. Unter Alkenyl ist beispielsweise Vinyl, Allyl, Methallyl, 1-Methylvinyl oder But-2-en-1-yl zu verstehen. Alkinyl bedeutet beispielsweise Ethinyl, Propargyl, But-2-in-1-yl, 2-Methylbutin-2-yl oder But-3-in-2-yl. Halogenalkylgruppen haben vorzugsweise eine Kettenlänge von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Halogenalkyl ist beispielsweise Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, Pentafluorethyl, 1,1-Difluor-2,2,2-trichlorethyl, 2,2,3,3-Tetrafluorethyl und 2,2,2-Trichlorethyl; vorzugsweise Trichlormethyl, Difluorchlormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Dichlorfluormethyl. Als Halogenalkenyl kommen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierte Alkenylgruppen in Betracht, wobei Halogen Fluor, Chlor, Brom und Jod und insbesondere Fluor und Chlor bedeutet, beispielsweise 2,2-Difluor-1-methylvinyl, 3-Fluorpropenyl, 3-Chlorpropenyl, 3-Brompropenyl, 2,3,3-Trifluorpropenyl, 2,3,3-Trichlorpropenyl und 4,4,4-Trifluor-but-2-en-1-yl. Unter den durch Halogen 1-, 2- oder 3-fach substituierten C₂-C₆-Alkenylgruppen sind diejenigen bevorzugt, die eine Kettenlänge von 3 bis 5 Kohlenstoffatomen besitzen. Alkoxygruppen haben vorzugsweise eine Kettenlänge von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Alkoxy ist beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sek.-Butoxy und tert.-Butoxy sowie die Isomeren Pentyloxy und Hexyloxy; vorzugsweise Methoxy und Ethoxy. Alkylcarbonyl steht vorzugsweise für Acetyl oder Propionyl. Alkoxy carbonyl bedeutet beispielsweise Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, iso-Propoxycarbonyl, n-Butoxycarbonyl, iso-Butoxycarbonyl, sek.-Butoxycarbonyl oder tert.-Butoxycarbonyl; vorzugsweise Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl. Alkylthiogruppen haben vorzugsweise eine Kettenlänge von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Alkylthio ist beispielsweise Methylthio, Ethylthio, Propylthio, iso-Propylthio, n-Butylthio, iso-Butylthio, sek.-Butylthio oder tert.-Butylthio, vorzugsweise Methylthio und Ethylthio. Alkylsulfinyl ist beispielsweise Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Propylsulfinyl, iso-Propylsulfinyl, n-Butylsulfinyl, iso-Butylsulfinyl, sek.-Butylsulfinyl, tert.-Butylsulfinyl; vorzugsweise Methylsulfinyl und Ethylsulfinyl. Alkylsulfonyl steht beispielsweise für Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, iso-Propylsulfonyl, n-

- 7 -

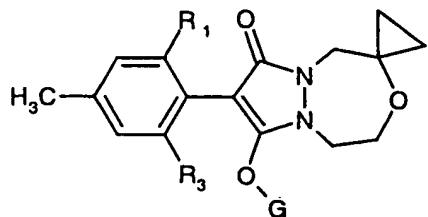
Butylsulfonyl, iso-Butylsulfonyl, sek.-Butylsulfonyl oder tert.-Butylsulfonyl; vorzugsweise für Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl. Alkylamino ist beispielsweise Methylamino, Ethylamino, n-Propylamino, iso-Propylamino oder die isomeren Butylamine. Dialkylamino steht beispielsweise für Dimethylamino, Methylethylamino, Diethylamino, n-Propylimethylamino, Di-butylamino und Di-Isopropylamino. Alkoxyalkylgruppen haben vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome. Alkoxyalkyl bedeutet beispielsweise Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, n-Propoxymethyl, n-Propoxyethyl, iso-Propoxymethyl oder iso-Propoxyethyl. Alkylthioalkyl bedeutet beispielsweise Methylthiomethyl, Methylthioethyl, Ethylthiomethyl, Ethylthioethyl, n-Propylthiomethyl, n-Propylthioethyl, iso-Propylthiomethyl, iso-Propylthioethyl, Butylthiomethyl, Butylthioethyl oder Butylthiobutyl. Phenyl, kann substituiert vorliegen. Die Substituenten können dann in ortho-, meta- und/oder para-Stellung stehen. Bevorzugte Substituentenstellungen sind die ortho- und para-Positionen zur Ringverknüpfungsstelle. Heteroarylgruppen sind üblicherweise aromatische Heterocyclen, die vorzugsweise 1 bis 3 Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten. Beispiele für geeignete Heterocyclen und Heteroaromaten sind: Pyrrolidin, Piperidin, Pyran, Dioxan, Azetidin, Oxetan, Pyridin, Pyrimidin, Triazin, Thiazol, Thiadiazol, Imidazol, Oxazol, Isoxazol sowie Pyrazin, Furan, Morpholin, Piperazin, Pyrazol, Benzoxazol, Benzthiazol, Chinoxalin und Chinolin. Diese Heterocyclen und Heteroaromaten können weiter substituiert sein, beispielsweise mit Halogen, Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Thioalkyl, Alkylamino oder Phenyl. Die C₂-C₁₀-Alkenyl- und Alkinylgruppen R₃₄ können ein- oder mehrfach ungesättigt sein. Sie enthalten vorzugsweise 2 bis 12, insbesondere 2 bis 6 Kohlenstoffatome.

Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumkationen für den Substituenten G sind beispielsweise die Kationen von Natrium, Kalium, Magnesium, Kalzium und Ammonium. Bevorzugte Sulfoniumkationen sind insbesondere Trialkylsulfoniumkationen, worin die Alkyreste vorzugsweise je 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten.

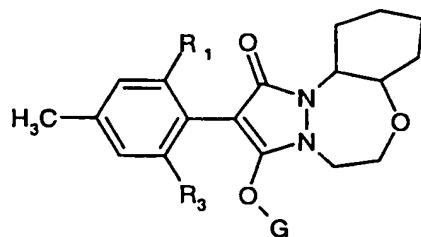
Die linke freie Valenz der Gruppen Z₁, Z₂ und Z₃ ist an die 1-Position und die rechte freie Valenz ist an die 2-Position des Pyrazolinringes gebunden.

- 8 -

Verbindungen der Formel I, worin an die Gruppen Z_1 , Z_2 und Z_3 ein Alkylenring anelliert oder spiroverknüpft sein kann, welcher zusammen mit den Kohlenstoffatomen der Gruppen Z_1 , Z_2 und Z_3 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthält, haben beispielsweise die folgende Struktur:

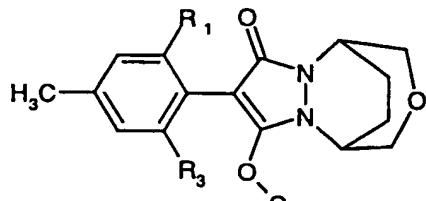


(spiroverknüpft) oder



(anelliert).

Verbindungen der Formel I, worin bei den Gruppen Z_1 , Z_2 oder Z_3 ein Alkylenring mindestens ein Ringatom der Gruppen Z_1 , Z_2 oder Z_3 überbrückt, haben beispielsweise die folgende Struktur:



(überbrückt).

Für das erfindungsgemäße Mittel bevorzugte Herbizide der Formel I sind dadurch gekennzeichnet, daß R_1 und R_3 unabhängig voneinander Ethyl, Halogenethyl, Ethinyl, C_1 - C_2 -Alkoxy oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy bedeuten.

- 9 -

Ferner sind diejenigen erfindungsgemäßen Mittel bevorzugt, worin R_4 und R_5 zusammen eine Gruppe Z_2 -C- $R_{14}(R_{15})$ -C- $R_{16}(R_{17})$ -O-C- $R_{18}(R_{19})$ -C- $R_{20}(R_{21})$ - (Z_2) bilden, worin besonders bevorzugt R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} und R_{21} Wasserstoff bedeuten.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von erfindungsgemäßen Mitteln ist dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I R_{30} , R_{31} , R_{32} und R_{33} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_1 - C_8 -Cyanoalkyl, C_1 - C_8 -Nitroalkyl, C_1 - C_8 -Aminoalkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Halogenalkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_5 -Alkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_8 -Dialkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_4 -Alkoxy-alkyl, C_4 - C_6 -Alkenyloxy-alkyl, C_4 - C_6 -Alkinyloxy-alkyl, C_2 - C_4 -Alkylthio-alkyl, C_1 - C_4 -Alkysulfinyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_2 -Alkylsulfonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_2 - C_4 -Alkylideneamino-oxy- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxycarbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Amino-carbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_2 - C_8 -Dialkylamino-carbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonylamino- C_1 - C_2 -alkyl, C_2 - C_5 -Alkylcarbonyl-(C_1 - C_2 -alkyl)-aminoalkyl, C_3 - C_6 -Trialkylsilyl- C_1 - C_5 -alkyl, Phenyl- C_1 - C_2 -alkyl, Heteroaryl- C_1 - C_2 -alkyl, Phenoxy- C_1 - C_2 -alkyl, Heteroaryloxy- C_1 - C_2 -alkyl, Phenyl oder Heteroaryl bedeuten;

R_{34} , R_{35} und R_{36} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_1 - C_8 -Cyanoalkyl, C_1 - C_8 -Nitroalkyl, C_1 - C_8 -Aminoalkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Halogenalkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_5 -Alkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_8 -Dialkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_4 -Alkoxy-alkyl, C_4 - C_6 -Alkenyloxy-alkyl, C_4 - C_6 -Alkinyloxy-alkyl, C_2 - C_4 -Alkylthio-alkyl, C_1 - C_4 -Alkysulfinyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_2 -Alkylsulfonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_2 - C_4 -Alkylideneamino-oxy- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxycarbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Amino-carbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_2 - C_8 -Dialkylamino-carbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonylamino- C_1 - C_2 -alkyl, C_2 - C_5 -Alkylcarbonyl-(C_1 - C_2 -alkyl)-aminoalkyl, C_3 - C_6 -Trialkylsilyl- C_1 - C_5 -alkyl, Phenyl- C_1 - C_2 -alkyl, Heteroaryl- C_1 - C_2 -alkyl, Phenoxy- C_1 - C_2 -alkyl, Heteroaryloxy- C_1 - C_2 -alkyl, Phenyl oder Heteroaryl, Benzyloxy oder Phenoxy, wobei die Benzyl- und Phenylgruppen ihrerseits durch Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Dimethylamino, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Formyl, Acetyl, Propionyl, Carboxyl, C_1 - C_5 -Alkoxycarbonyl oder C_1 - oder C_2 -Halogenalkyl substituiert sein können, bedeuten; und R_{37} C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_1 - C_8 -Cyanoalkyl, C_1 - C_8 -Nitroalkyl, C_1 - C_8 -Aminoalkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Halogenalkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_5 -Alkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_8 -Dialkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_4 -Alkoxy-alkyl, C_4 - C_6 -Alkenyloxy-

- 10 -

alkyl, C₄-C₆-Alkinyloxy-alkyl, C₂-C₄-Alkylthio-alkyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-Alkylsulfonyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₄-Alkylideneamino-oxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-Alkoxy carbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-Amino-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonylamino-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₅-Alkylcarbonyl-(C₁-C₂-alkyl)-aminoalkyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, Phenoxy-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₂-alkyl, Phenyl oder Heteroaryl, Benzyloxy oder Phenoxy, wobei die Benzyl- und Phenylgruppen ihrerseits durch Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Dimethylamino, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Formyl, Acetyl, Propionyl, Carboxyl, C₁-C₂-Alkoxy carbonyl oder C₁- oder C₂-Halogenalkyl substituiert sein können; oder R₃₇ C₁-C₈-Alkylcarbonyl bedeutet.

Besonders bevorzugt sind diejenigen erfindungsgemäßen Mittel, worin in der Formel I R₃₀, R₃₁, R₃₂ und R₃₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₄-Alkoxy-alkyl, Phenyl, Heteroaryl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, Phenoxy-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₂-alkyl bedeuten; R₃₄, R₃₅ und R₃₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₄-Alkoxy-alkyl, Phenyl, Heteroaryl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, Phenoxy-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Alkylamino oder Di-(C₁-C₃-alkyl)-amino bedeuten; und R₃₇ C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₄-Alkoxy-alkyl, Phenyl, Heteroaryl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, Phenoxy-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Alkylamino, Di-(C₁-C₃-alkyl)-amino oder C₁-C₈-Alkylcarbonyl bedeutet.

Ein im erfindungsgemäßen Mittel besonders bevorzugter Safener ist Cloquintocet-mexyl. Als geeignetes Öladditiv ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung MERGE® und Actiprom® besonders hervorzuheben.

Die erfindungsgemäßen Mittel können auch Salze, die die Verbindungen der Formel I mit Säuren bilden können, enthalten. Geeignete Säuren für die Bildung der Säureadditionssalze sind sowohl organische wie anorganische Säuren. Beispiele solcher Säuren sind Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, Phosphorsäuren,

- 11 -

Schwefelsäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Oxalsäure, Malonsäure, Fumarsäure, organische Sulfonsäuren, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure und Sallicysäure. Bei den Salzen der Verbindungen der Formel I mit acidem Wasserstoff handelt es sich auch um Alkalimetallsalze, z.B. Natrium- und Kaliumsalze; Erdalkalimetallsalze, z.B. Calcium- und Magnesiumsalze; Ammoniumsalze, d.h. unsubstituierte Ammoniumsalze und mono- oder mehrfach-substituierte Ammoniumsalze, sowie um Salze mit anderen organischen Stickstoffbasen. Entsprechend kommen als Salzbildner Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide in Frage, insbesondere die Hydroxide von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium, wobei denen von Natrium oder Kalium besondere Bedeutung zukommt.

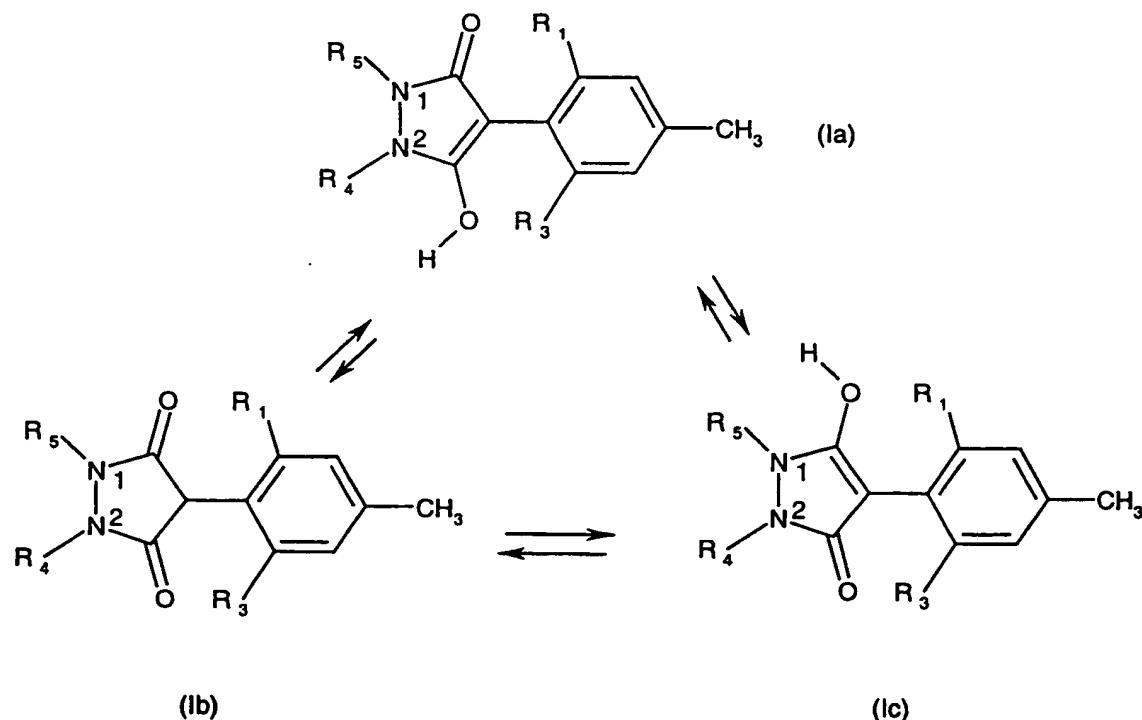
Als Beispiele für zur Ammoniumsalzbildung geeignete Amine kommen sowohl Ammoniak wie auch primäre, sekundäre und tertiäre C₁-C₁₈-Alkylamine, C₁-C₄-Hydroxyalkylamine und C₂-C₄-Alkoxyalkylamine in Betracht, beispielsweise Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, iso-Propylamin, die vier isomeren Butylamine, n-Amylamin, iso-Amylamin, Hexylamin, Heptylamin, Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin, Heptadecylamin, Octadecylamin, Methyl-ethylamin, Methyl-iso-propylamin, Methyl-hexylamin, Methyl-nonylamin, Methyl-pentadecylamin, Methyl-octadecylamin, Ethyl-butylamin, Ethyl-heptylamin, Ethyl-octylamin, Hexyl-heptylamin, Hexyl-octylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-iso-propylamin, Di-n-butylamin, Di-n-amylamin, Di-iso-amylamin, Dihexylamin, Diheptylamin, Dioctylamin, Ethanolamin, n-Propanolamin, iso-Propanolamin, N,N-Diethanolamin, N-Ethylpropanolamin, N-Butylethanolamin, Allylamin, n-Butenyl-2-amin, n-Pentenyl-2-amin, 2,3-Dimethylbutenyl-2-amin, Di-butenyl-2-amin, n-Hexenyl-2-amin, Propylendiamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Tri-iso-propylamin, Tri-n-butylamin, Tri-iso-butylamin, Tri-sek.-butylamin, Tri-n-amylamin, Methoxyethylamin und Ethoxyethylamin; heterocyclische Amine wie z.B. Pyridin, Chinolin, iso-Chinolin, Morpholin, N-Methylmorpholin, Thiomorpholin, Piperidin, Pyrrolidin, Indolin, Chinuclidin und Azepin; primäre Arylamine wie z.B. Aniline, Methoxyaniline, Ethoxyaniline, o,m,p-Toluidine, Phenylendiamine, Benzidine, Naphthylamine und o,m,p-Chloraniline; insbesondere aber Triethylamin, iso-Propylamin und Di-iso-propylamin.

Die unsymmetrisch substituierten Verbindungen der Formel I fallen, sofern nicht chirale Edukte verwendet werden, im allgemeinen bei den in dieser Anmeldung beschriebenen

- 12 -

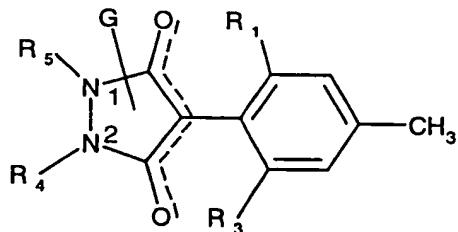
Verfahren als Racemate an. Die Stereoisomeren können sodann nach bekannten Methoden, wie etwa fraktionierter Kristallisation nach Salzbildung mit optisch reinen Basen, Säuren oder Metallkomplexen, oder aber durch chromatographische Verfahren wie z.B. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) an Acetylcellulose aufgrund physikochemischer Eigenschaften getrennt werden. In der vorliegenden Erfindung sind unter den Verbindungen der Formel I sowohl die angereicherten und optisch reinen Formen der jeweiligen Stereoisomeren als auch die Racemate bzw. Diastereomere zu verstehen. Sofern nicht speziell auf die einzelnen optischen Antipoden hingewiesen wird, sind diejenigen racemischen Gemische unter der gegebenen Formel I zu verstehen, die beim angegebenen Herstellungsverfahren entstehen. Liegt eine aliphatische C=C-Doppelbindung vor, so kann auch geometrische Isomerie auftreten.

Die Verbindungen der Formel I können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische, und/oder optische Isomere und Isomerengemische sowie als Tautomere und Tautomerengemische vorliegen. Beispielsweise können die Verbindungen der Formel I, worin die Gruppe G Wasserstoff bedeutet, in den folgenden tautomeren Gleichgewichten vorliegen:



- 13 -

Wenn G verschieden von Wasserstoff ist und Z die Gruppe Z₁ oder Z₃ bedeutet oder wenn G verschieden von Wasserstoff ist und Z₂ unsymmetrisch substituiert, aneliert oder spiroverknüpft ist, kann die Verbindung der Formel I als Isomer der Formel Id

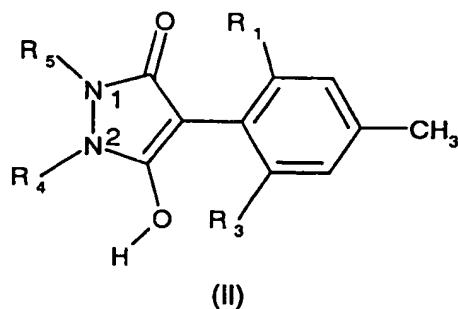


(Id)

vorliegen.

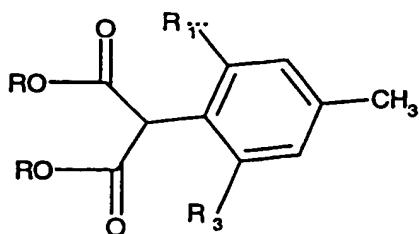
Verfahren zur Herstellung von Verbindungen, die hinsichtlich der Bedeutung der Substituenten R₄ und R₅ von den Verbindungen der Formel I gemäß vorliegender Erfindung verschieden sind, sind beispielsweise in WO 96/21652 beschrieben. Die Verbindungen der Formel I gemäß vorliegender Erfindung können analog den in WO 96/21652 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Die für derartige Verfahren als Ausgangsprodukte eingesetzten Verbindungen der Formel II



(II)

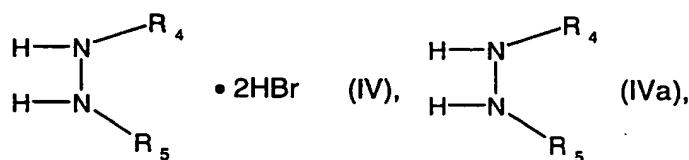
worin R₁, R₃, R₄ und R₅ die unter Formel I angegebene Bedeutungen haben, können beispielsweise hergestellt werden, indem man eine Verbindung der Formel III



- 14 -

(III),

worin R C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Trichlorethyl bedeutet und R₁ und R₃ die unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben, in einem inerten, organischen Lösungsmittel gegebenfalls in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung der Formel IV oder IVa

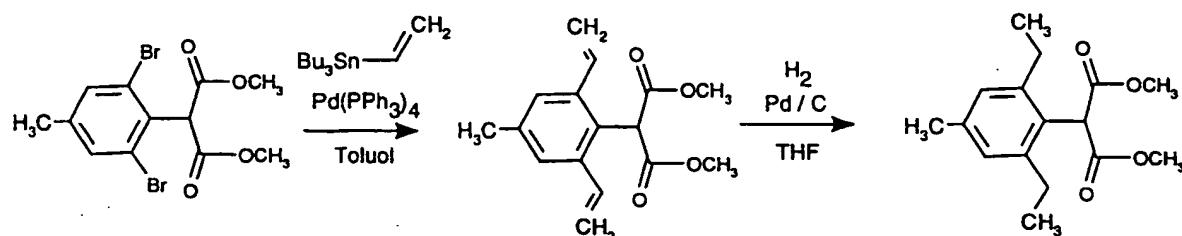


worin R₄ und R₅ die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, umgesetzt. Weitere Herstellungsverfahren zu Verbindungen der Formel II sind beispielsweise auch in WO 92/16510 beschrieben.

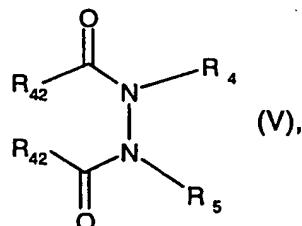
Die Verbindungen der Formel III sind entweder bekannt oder lassen sich analog bekannter Verfahren herstellen. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel III sowie deren Umsetzung mit Hydrazinen sind beispielsweise in WO 97/02243 beschrieben.

Verbindungen der Formel III, worin R C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, vorzugsweise Methyl Ethyl oder Trichlorethyl bedeutet und R₁, R₂ und R₃ die unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben, lassen sich analog dem Fachmann bekannten Methoden herstellen. Beispielsweise können Verbindungen der Formel III, worin R C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Trichlorethyl bedeutet und R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl bedeuten nach dem Verfahren der Kreuzkopplung nach Stille (J.K. Stille, Angew. Chem. 1986, **98**, 504-519), Sonogashira (K. Sonogashira et al., Tetrahedron Lett. 1975, 4467-4470), Suzuki (N. Miyaura, A. Suzuki, Chem. Rev. 1995, **95**, 2457-2483) oder Heck (R.F. Heck, Org. React. 1982, **27**, 345-390) und gegebenenfalls anschließender Hydrierung hergestellt werden. Das folgende Reaktionsschema illustriert dieses Vorgehen:

- 15 -

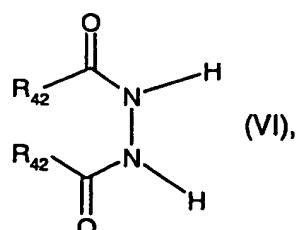


Die Verbindungen der Formel IV und IVa sind entweder bekannt oder lassen sich analog bekannter Verfahren herstellen. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IV sind beispielsweise in WO 95/00521, beschrieben. Diese Verbindungen können z.B. hergestellt werden, indem man eine Verbindung der Formel V



worin R₄₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Benzyloxy, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Trichlorethoxy, *t*-Butoxy oder Benzyloxy bedeutet und R₄ und R₅ die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base oder einer Säure in einem inerten Lösungsmittel erwärmt. Verbindungen der Formel V, worin R₄₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Benzyloxy, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Trichlorethoxy, *t*-Butoxy oder Benzyloxy bedeutet und R₄ und R₅ die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, können beispielsweise hergestellt werden, indem man eine

Verbindung der Formel VI



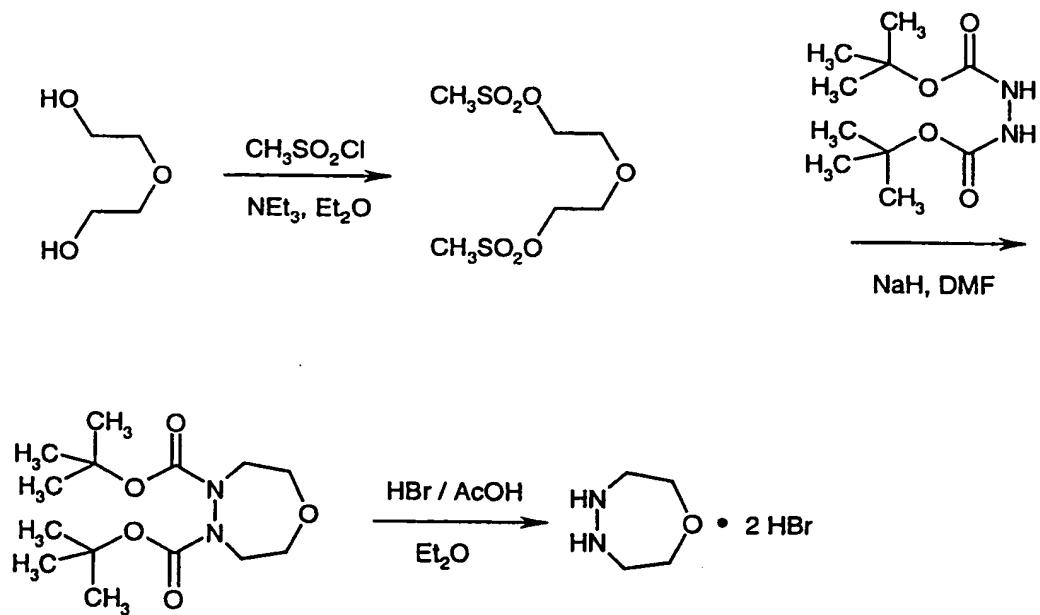
worin R₄₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Benzyloxy, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Trichlorethoxy, *t*-Butoxy oder Benzyloxy bedeutet, in Gegenwart einer Base und einem inerten Lösungsmittel mit einer Verbindung der Formel VII

- 16 -



worin Y Halogen, Alkyl/Aryl Sulfonate $-\text{OSO}_2\text{R}_{43}$, vorzugsweise Brom, Chlor, Iod, Mesylat ($\text{R}_{43} = \text{CH}_3$), Triflat ($\text{R}_{43} = \text{CF}_3$) oder Tosylat ($\text{R}_{43} = p\text{-Tolyl}$) bedeutet und Z_1 , Z_2 , und Z_3 die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, umgesetzt. In der Formel VII sind die freien Valenzen der Gruppen Z_1 , Z_2 , und Z_3 jeweils an die Gruppe Y gebunden. Verbindungen der Formel VI und VII sind bekannt oder lassen sich analog dem Fachmann bekannten Methoden herstellen.

Verbindungen der Formel IV, worin R_4 und R_5 zusammen eine Gruppe Z_2 $-\text{C}-\text{R}_{14}(\text{R}_{15})-\text{C}-\text{R}_{16}(\text{R}_{17})-\text{O}-\text{C}-\text{R}_{18}(\text{R}_{19})-\text{C}-\text{R}_{20}(\text{R}_{21})-$ (Z_2), worin R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} und R_{21} Wasserstoff bedeuten, können z.B. nach folgendem Reaktionsschema hergestellt werden:

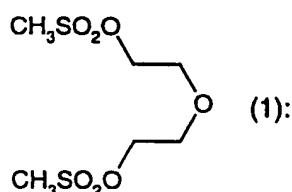


Die Endprodukte der Formel I können auf übliche Weise durch Einengen und/oder Verdampfen des Lösungsmittels isoliert und durch Umkristallisieren oder Zerreiben des festen Rückstandes in Lösungsmitteln, in denen sie sich nicht gut lösen, wie Ether,

Alkanen, aromatischen Kohlenwasserstoffen oder chlorierten Kohlenwasserstoffen oder mittels Chromatographie gereinigt werden. Salze von Verbindungen der Formel I können in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Derartige Herstellungsmethoden sind beispielsweise in WO 96/21652 beschrieben.

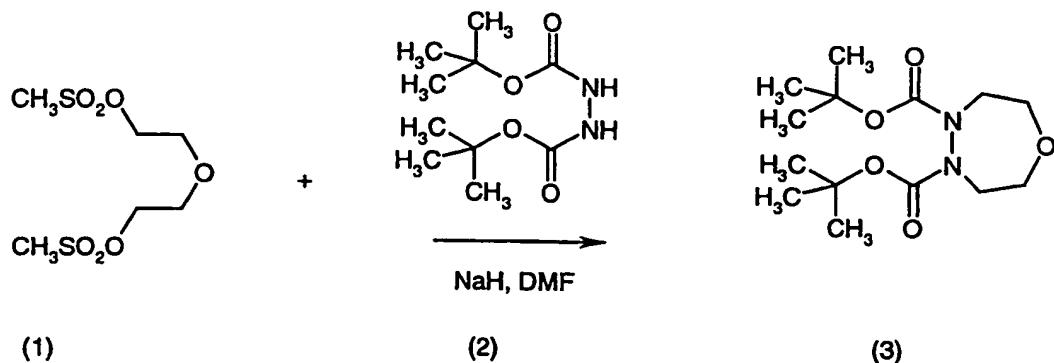
Herstellungsbeispiele:

Beispiel H1: Herstellung von:



Zu einer auf -10 °C gekühlten Lösung aus 80,6 g (0,76 mol) Diethyenglykol und 159,9 g (1,58 mol) Triethylamin in 1500 ml Diethylether gibt man eine Lösung aus 177,6 g Methansulfochlorid in 400 ml Diethylether innerhalb von einer Stunde tropfenweise hinzu, wobei die Temperatur unter 5 °C gehalten wird. Nach 30 minütigem Rühren bei einer Temperatur von 0 °C entfernt man die Kühlung. Nach 2 Stunden gibt man bei einer Temperatur von 20 °C 12 ml Triethylamin und 12 ml Methansulfochlorid hinzu und röhrt für weitere 4 Stunden. Anschließend wird die so erhaltene weiße Suspension auf einen Saugfilter gegeben und der Rückstand zweimal mit 300 ml Diethylether gewaschen. Das Nutschgut wird in 2000 ml Essigsäureethylester aufgenommen, die Suspension 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und erneut abfiltriert. Das erhaltene Filtrat wird eingedampft und der Rückstand ohne weitere Reinigung in die nächste Reaktion eingesetzt. Man erhält 216,5 g des gewünschten Rohproduktes (**1**) in Form weißer Kristalle.

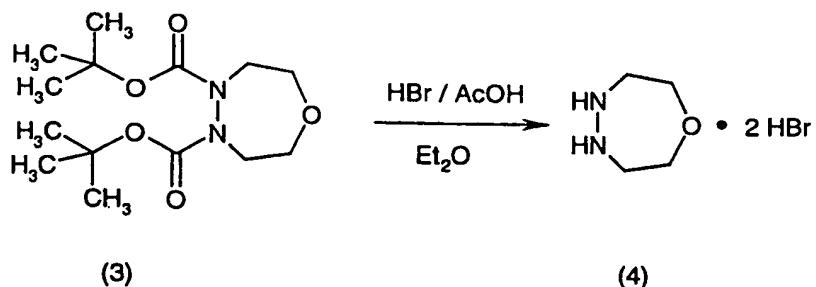
Beispiel H2:



- 18 -

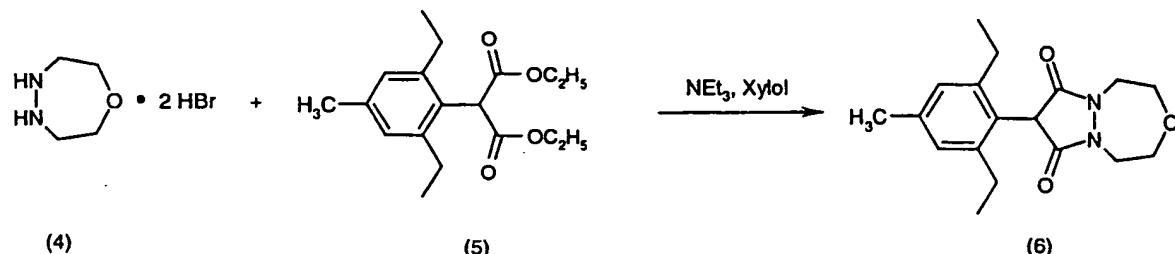
Zu einer auf 5 °C gekühlten Suspension aus 23,9 g (0,60 mol) 60%iger-Natriumhydrid in 500 ml Dimethylformamid gibt man eine Lösung aus 68,78 g (0,30 mol) (2) in 140 ml Dimethylformamid innerhalb von 30 Minuten tropfenweise hinzu. Man entfernt die Kühlung und röhrt, bis die Reaktionsmischung eine Temperatur von 20 °C erreicht hat. Anschließend wird kurz auf eine Temperatur von 30 bis 40 °C aufgeheizt um den Wasserstoffabgang zu vervollständigen. Nach Abkühlen auf eine Temperatur von 0 bis 5 °C gibt man eine Lösung aus 80 g (0,305 mol) (1) in 160 ml Dimethylformamid innerhalb von 30 Minuten tropfenweise hinzu, wobei die Temperatur bei 0 bis 5 °C gehalten wird. Nach Entfernen der Kühlung und 3-stündigem Röhren bei Raumtemperatur, sowie 45 Minuten bei ca. 40 °C gibt man die Reaktionsmischung auf eine Mischung aus gesättigter Ammoniumchloridlösung, Eis und tert.-Butyl-Methylether, trennt die Phasen und wäscht anschließend die organische Phase mit Wasser (2x). Nach Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat, Eindampfen und weiteres Trocknen bei einer Temperatur von 40 °C unter Vakuum erhält man 92,2 g (3) in Form eines leicht gelben Öles. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung in die nächste Reaktion eingesetzt.

Beispiel H3:

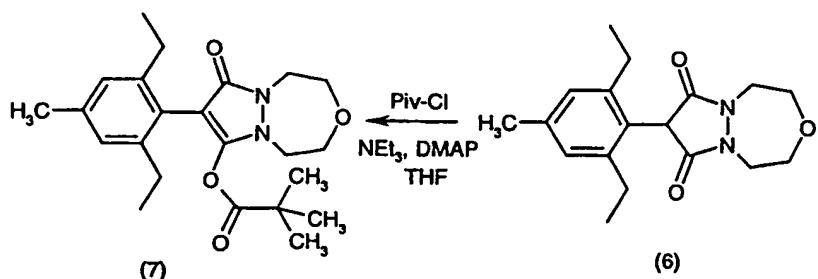


Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus 92,2 g (0,305 mol) (3) in 1200 ml Diethylether gibt man 160,5 ml einer 33 %igen Lösung aus Bromwasserstoff in Eisessig innerhalb von 30 Minuten tropfenweise hinzu. Nach Entfernen der Kühlung und anschließendem 22-stündigem Rühren bei 20 °C und 27-stündigem Rühren unter Rückfluss gibt man die erhaltene weiße Suspension auf einen Saugfilter, wäscht mit Diethylether nach, und trocknet anschließend den Filterrückstand über P₂O₅ unter Vakuum bei einer Temperatur von 50 bis 60 °C. Man erhält das Produkt (4) in einer Ausbeute von 52,9 g in Form eines weißen Feststoffes.

- 19 -

Beispiel H4:

Zu einer Suspension von 4,4 g (16,5 mmol) (4) in 175 ml Xylool gibt man 10,61 ml (76 mmol) Triethylamin hinzu und ent gast (4 x Vakuum/Argon). Anschließend wird die gelbe Suspension auf eine Temperatur von 60 °C erwärmt und 3 Stunden lang gerührt. Dann gibt man 5,07 g (16,5 mmol) (5) hinzu und heizt auf eine Badtemperatur von 140 °C auf, um laufend überschüssiges Triethylamin und das entstandene Ethanol abzudestillieren. Nach 3 Stunden kühlt man die Reaktionsmischung auf eine Temperatur von 40 °C ab und gibt sie in 100 ml eines Eis/Wasser-Gemisches. Mit wäßriger 1N-Natriumhydroxidlösung wird das Reaktionsgemisch alkalisch eingestellt und die wäßrige Phase (enthält das Produkt) zweimal mit Essigsäureethylester gewaschen. Nach zweimaligem Zurückwaschen der organischen Phase mit wäßriger 1N-Natriumhydroxidlösung werden die wäßrigen Phasen vereinigt, das verbliebene Xylool abdestilliert und die vereinigten wäßrigen Phasen mit 4 N HCl unter Kühlung auf pH 2-3 eingestellt. Das dabei ausfallende Produkt gibt man auf einen Saugfilter, wäscht den Filterrückstand mit Wasser und kurz mit Hexan und trocknet anschließend den Filterrückstand im Vakuum bei einer Temperatur von 60 °C über P_2O_5 . Man erhält 4,08 g (6) Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 189-191 °C (Zers.).

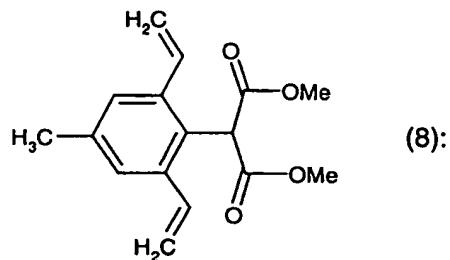
Beispiel H5:

Zu einer auf eine Temperatur von 0 °C gekühlte Lösung aus 1 g (3,2 mmol) (6) und 0,65 g (6,4 mmol) Triethylamin in 30 ml Tetrahydrofuran gibt man eine katalytische Menge 4-

- 20 -

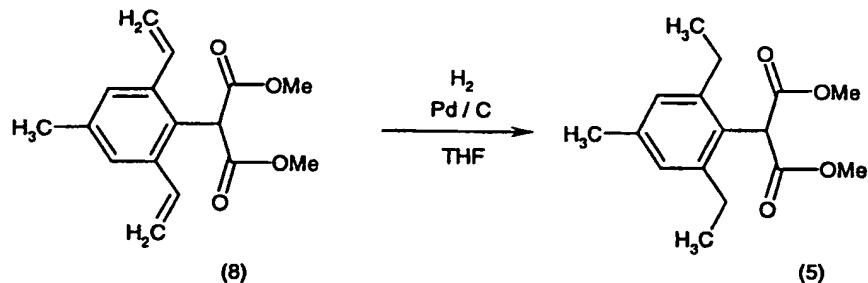
Dimethylaminopyridin hinzu. Anschließend gibt man 0,49 g (4,1 mmol) Pivaloylchlorid tropfenweise hinzu. Nach 30-minütigem Rühren bei einer Temperatur von 0 °C entfernt man die Kühlung und röhrt für weitere 60 Minuten. Anschließend gibt man das Reaktionsgemisch in gesättigte wässrige Natriumchloridlösung und trennt die organische Phase ab. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und eingedampft. Nach chromatographischer Reinigung und Umkristallisation aus Diethylether erhält man 1,07 g (7) mit einem Schmelzpunkt von 122 bis 123 °C.

Beispiel H6: Herstellung von



Zu einer Lösung aus 20 g 2-(2,6-Dibrom-4-methyl-phenyl)-malonsäuredimethylester (bekannt aus WO 96/35664) (52,6 mmol) in 400 ml Toluol (3 x entgast, Vakuum/Argon) gibt man zuerst 36,7 g (0,116 mol) Tributylvinylstannan und anschließend 2 g Tetrakis-Triphenylphosphin-Palladium hinzu. Dann wird die Reaktionsmischung für 9 Stunden bei einer Temperatur von 90 bis 95 °C gerührt. Nach Filtration über Hyflo und Einengen am Rotationsverdampfer erhält man nach chromatographischer Reinigung 15,3 g (**8**) in Form eines gelben Öles, welches ohne weitere Reinigung in die nächste Reaktion eingesetzt wird.

Beispiel H7:

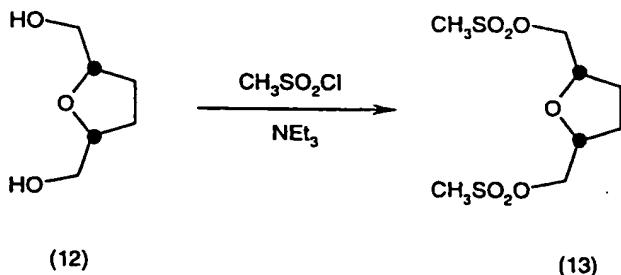


15,2 g der gemäß Beispiel H6 erhaltenen Verbindung (8) wird mit Wasserstoff über einen Palladiumkatalysator (Kohlenstoff als Träger, 7 g 5% Pd/C) in 160 ml Tetrahydrofuran bei

- 21 -

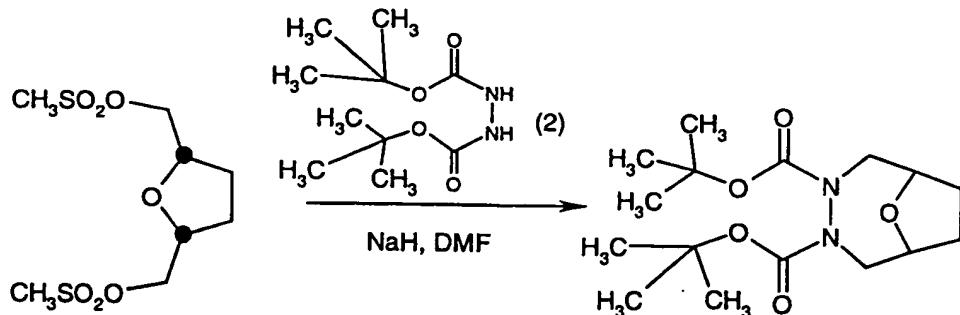
einer Temperatur von 20 bis 25°C hydriert. Nach Beendigung der Hydrierung wird das Produkt über Hyflo filtriert und das erhaltene Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeengt. Man erhält 13,7 g (5) in Form gelber Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 47 bis 49 °C.

Beispiel H8:



Zu einer auf 0-3°C gekühlten Lösung aus 37,1 g (0,28 mol) *cis*-2,5-Bis(hydroxymethyl)tetrahydrofuran (**12**) und 65,3 g (0,65 mol) Triethylamin in 400 ml Methylenechlorid gibt man 67,8 g (0,59 mol) Methansulfochlorid tropfenweise hinzu, wobei die Temperatur unter 7°C gehalten wird. Anschließend wird über Nacht bei einer Temperatur von 20°C gerührt. Die so erhaltene weiße Suspension wird auf einen Saugfilter gegeben, der Rückstand mit Methylenchlorid gewaschen und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird in Essigsäureethylester aufgenommen, mit Wasser (2x) und mit gesättigter wässriger Natriumchloridlösung (1x) gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und eingeengt. Man erhält 72,7 g der Dimesylatverbindung (**13**) als rohes Öl, welches ohne weitere Reinigung in die nächste Reaktion eingesetzt wird.

Das Edukt (12) ist in der Literatur bekannt: siehe z.B. K. Naemura et al., Tetrahedron Asymmetry 1993, 4, 911-918.



Beispiel H9:

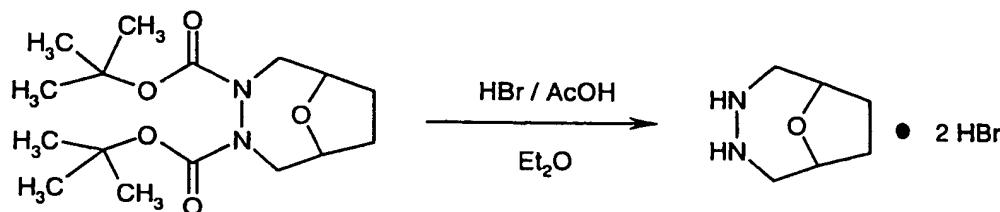
(13)

(14)

Analog zum Herstellungsbeispiel H2, ausgehend aus 21,0 g (0,53 mol) 60%iger-NaH, 58,4 g (0,25 mol) (2) und 72,5 g (0,25 mol) Dimesylat (13) in insgesamt 840 ml

- 22 -

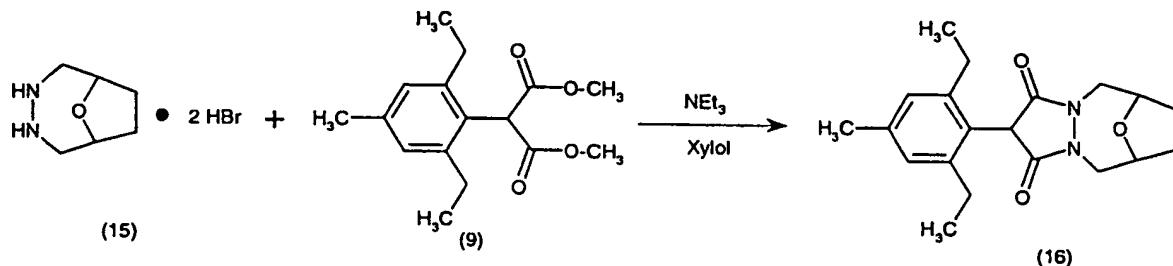
Dimethylformamid, erhält man (14) als rohes braunes Öl. Nach chromatographischer Reinigung werden 53,7 g der reinen Verbindung (14) als weißer Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 81 bis 83 °C erhalten.

Beispiel H10:

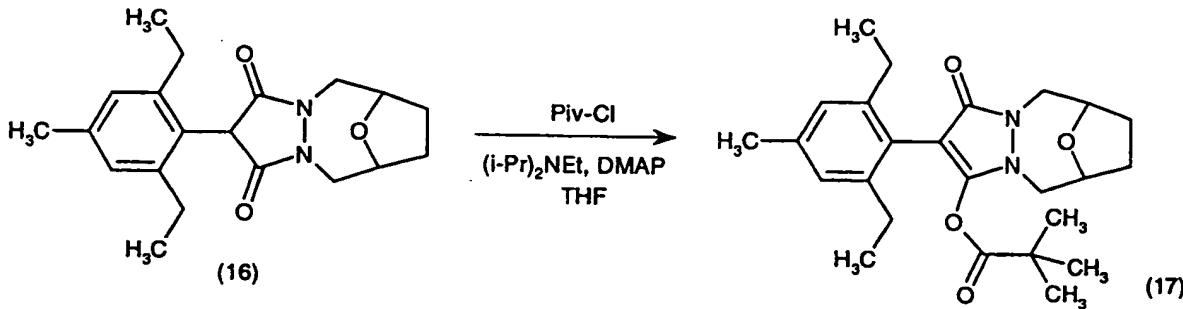
(14)

(15)

Analog zum Herstellungsbeispiel H3, ausgehend aus 53,5 g (0,16 mol) (14) in 800 ml Diethylether und 90 ml einer 33%igen Lösung aus Bromwasserstoff in konz. Essigsäure, erhält man 36,5 g des bicyclischen Hydrazins (15) als Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 262 bis 264 °C.

Beispiel H11:

Analog zum Herstellungsbeispiel H4, ausgehend aus 0,105 mol des Malonats (9) und 30,4 g (0,105 mol) des Hydrazins (15), erhält man 29,7 g der Verbindung (16) als Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 287 °C.

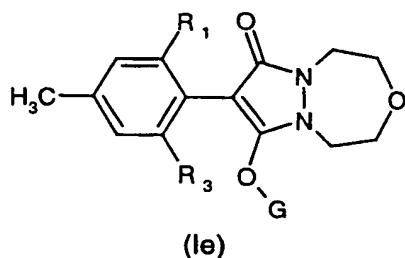
BeispielH12:

- 23 -

Analog zum Herstellungsbeispiel H9, ausgehend aus 1,1 g (3,2 mmol) (16), erhält man 0,83 g des Pivaloylesters (17) als Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 141-143 °C.

Ist in der folgenden Tabelle für den Substituenten G eine Formel dargestellt, so ist die linke Seite dieser Formel der Verknüpfungspunkt mit dem Sauerstoffatom des Heterocyclus. Die übrigen endständigen Valenzen stellen Methylgruppen dar. Schmelzpunkte sind in °C angegeben.

Tabelle 1: Verbindungen der Formel Ie:



Verb.	R ₁	R ₃	G	Phys. Daten
Nr.				
1.001	CH ₃	OCH ₃	H	
1.002	CH ₃	OCH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	
1.003	CH ₃	OCH ₃	C(O)OCH ₂ CH ₃	
1.004	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	Smp. 182-185°C
1.005	CH ₂ CH ₃	CH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	Smp. 110-113°C
1.006	CH ₂ CH ₃	CH ₃	C(O)OCH ₂ CH ₃	
1.007	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	Smp. 189-191°C
1.008	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	Smp. 122-124°C
1.009	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	C(O)OCH ₂ CH ₃	Smp. 114-116°C

- 24 -

Verb. Nr.	R ₁	R ₃	G	Phys.Daten
1.010	CH=CH ₂	CH ₃	H	Smp. 165- 170°C
1.011	CH=CH ₂	CH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	Smp. 111- 113°C
1.012	CH=CH ₂	CH ₂ CH ₃	H	
1.013	CH=CH ₂	CH=CH ₂	H	
1.014	CH=CH ₂	CH=CH ₂	C(O)C(CH ₃) ₃	
1.015	C≡CH	CH ₃	H	Smp. 179- 184°C
1.016	C≡CH	CH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	Smp. 109- 111°C
1.017	C≡CH	CH ₃	C(O)OCH ₂ CH ₃	
1.018	C≡CH	CH ₂ CH ₃	H	Smp. 189- 193°C
1.019	C≡CH	CH ₂ CH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	
1.020	C≡CH	CH ₂ CH ₃	C(O)OCH ₂ CH ₃	
1.021	C≡CH	C≡CH	H	Smp. 300°C
1.022	C≡CH	C≡CH	C(O)C(CH ₃) ₃	Smp. 183- 185°C
1.023	C≡CH	C≡CH	C(O)OCH ₂ CH ₃	
1.024	C≡CH	CH=CH ₂	H	
1.025	C≡CCH ₃	CH ₃	H	Smp. 179- 181°C
1.026	C≡CCH ₃	CH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	Smp. 128- 129°C
1.027	C≡CCH ₃	CH ₃	C(O)OCH ₂ CH ₃	
1.028	C≡CCH ₃	CH ₂ CH ₃	H	
1.029	C≡CCH ₃	CH ₂ CH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	
1.030	C≡CCH ₃	C≡CCH ₃	H	
1.031	C≡CCH ₃	C≡CCH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	
1.032	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	Smp. 136-

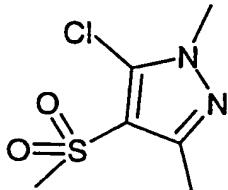
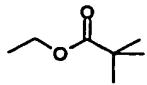
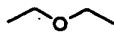
- 25 -

Verb. Nr.	R ₁	R ₃	G	Phys.Daten
1.033	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	138°C Smp. 65- 67°C
1.034	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	C(O)OCH ₂ CH ₃	
1.035	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	
1.036	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	
1.037	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	
1.038	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	C(O)OCH ₂ CH ₃	
1.039	CH ₂ CH ₂ CH ₃	C≡CH	H	
1.040	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	Smp. 214- 216°C
1.041	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	Smp. 148- 151°C
1.042	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃	H	
1.043	CH(CH ₃) ₂	C≡CH	H	
1.044		CH ₃	H	
1.045		CH ₂ CH ₃	H	
1.046		C≡CH	H	
1.047	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	H	
1.048	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH ₃	H	
1.049	CH ₂ CH=CH ₂	C≡CH	H	
1.050	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C H ₃	CH ₃	H	
1.051	CH ₃ O-	CH ₂ CH ₃	H	
1.052	CH ₃ O-	CH ₂ CH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	
1.055	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	
1.054	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₃	Kristallin
1.055	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	
1.056	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CF ₃	

- 26 -

Verb.	R ₁	R ₃	G	Phys.Daten
Nr.				
1.057	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₃	
1.058	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	Wachs
1.059	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	
1.060	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH=CH ₂	Wachs
1.061	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₂ Br	
1.062	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃		F.:204-205
1.063	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃		F.:203-204
1.064	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ -benzyl	F.:157-158
1.065	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃		Wachs
1.066	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	Wachs
1.067	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃		F.: 126
1.068	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃		F.: 146

- 27 -

Verb. Nr.	R ₁	R ₃	G	Phys.Daten
1.069	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃		F.: 82-85
1.070	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH=CH ₂	
1.071	C≡CH	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₃	
1.072	C≡CH	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	
1.073	C≡CH	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	
1.074	C≡CH	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CF ₃	
1.075	C≡CH	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH=CH ₂	
1.076	C≡CH	OCH ₃	-H	Smp. 202- 204
1.077	C≡CH	OCH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	Smp. 204- 206
1.078	C≡CSi(CH ₃) ₃	OCH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	Smp. 169- 171
1.079	C≡CSi(CH ₃) ₃	OCH ₃	-H	Smp. 173- 174
1.080	Br	OCH ₃	-H	Smp. 217- 219
1.081	Br	OCH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	Smp. 173- 175
1.082	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	C(O)C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	Smp. 122- 124°C
1.083	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CON(CH ₂ CH ₃) ₂	Smp. 82-84
1.084	CH ₂ CH ₃	C(O)CH ₃	C(O)C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	Smp. 138- 139°C
1.085	CH ₂ CH ₃	C(O)CH ₃		
1.086	CH ₂ CH ₃	C(O)CH ₃		

- 28 -

Verb.	R ₁	R ₃	G	Phys.Daten
Nr.				
1.087	CH ₂ CH ₃	C(O)CH ₃	—S—	
1.088	CH ₂ CH ₃	C(O)CH ₃	—S—	

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen, welches darin besteht, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder Stecklinge oder deren Anbaufläche a) mit einer herbizid wirksamen Menge eines Herbizids der Formel I, b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge eines Safeners ausgewählt aus Cloquintocet, einem Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation des Cloquintocets, oder Cloquintocet-methyl, Mefenpyr, ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation des Mefenpyrs oder Mefenpyr-diethyl und c) einem Additiv enthaltend ein Öl pflanzlichen oder tierischen Ursprungs oder deren alkylierte Derivate, oder ein Mineralöl oder Mischungen davon, behandelt.

Als Kulturpflanzen, welche durch die Safener Cloquintocet, einem Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation des Cloquintocets, oder Cloquintocet-methyl, Mefenpyr, ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation des Mefenpyrs oder Mefenpyr-diethyl gegen die schädigende Wirkung der oben erwähnten Herbizide geschützt werden können, kommen insbesondere Getreide, Baumwolle, Soja, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Plantagen, Raps, Mais und Reis, ganz besonders in Mais und Getreide in Betracht. Unter Kulturen sind auch solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Herbizide bzw. Herbizidklassen tolerant gemacht worden sind. Diese sind z.B. IMI Maize, Poast Protected Maize (Sethoxydim-Toleranz), Liberty Link Maize, B.t./Liberty Link Maize, IMI/Liberty Link Maize, IMI/Liberty Link /B.t. Maize, Roundup Ready Maize und Roundup Ready/B.t. Maize.

Bei den zu bekämpfenden Unkräutern kann es sich sowohl um dikotyle, vorzugsweise aber um monokotyle Unkräuter handeln, wie zum Beispiel die monokotylen Unkräuter Avena, Agrostis, Phalaris, Lolium, Bromus, Alopecurus, Setaria, Digitaria Brachiaria, Echinochloa, Panicum, Sorghum hal./bic., Rottboellia, Cyperus, Brachiaria, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, und Sagittaria und die dikotylen Unkräuter Sinapis, Chenopodium, Stellaria,

- 29 -

Galium, Viola, Veronica, Matricaria, Papaver, Solanum Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Ipomoea und Chrysanthemum.

Als Anbauflächen gelten die bereits mit den Kulturpflanzen bewachsenen oder mit dem Saatgut dieser Kulturpflanzen beschickten Bodenareale wie auch die zur Bebauung mit diesen Kulturpflanzen bestimmten Böden.

Ein erfindungsgemäßer Safener kann je nach Anwendungszweck zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung des Samens oder der Stecklinge) eingesetzt oder vor oder nach der Saat in den Boden gegeben werden. Er kann aber auch für sich allein oder zusammen mit dem Herbizid und dem Öladditiv nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Die Behandlung der Pflanzen oder des Saatgutes mit dem Safener kann daher grundsätzlich unabhängig vom Zeitpunkt der Applikation des Herbizids erfolgen. Die Behandlung der Pflanze kann man jedoch auch durch gleichzeitige Applikation von Herbizid, Öladditiv und Safener (z.B. als Tankmischung) vornehmen. Die zu applizierende Aufwandmenge Safener zu Herbizid richtet sich weitgehend nach der Anwendungsart. Bei einer Feldbehandlung, welche entweder unter Verwendung einer Tankmischung mit einer Kombination von Safener und Herbizid oder durch getrennte Applikation von Safener und Herbizid erfolgt, liegt in der Regel ein Verhältnis von Herbizid zu Safener von 100:1 bis 1:10, bevorzugt 20:1 bis 1:1, vor. In der Regel werden bei der Feldbehandlung 0,001 bis 1,0 kg Safener/ha, vorzugsweise 0,001 bis 0,25 kg Safener/ha, appliziert.

Die Aufwandmengen an Herbizid liegt in der Regel zwischen 0,001 bis 2 kg/ha, vorzugsweise jedoch zwischen 0,005 bis 1 kg/ha.

In dem erfindungsgemäßen Mittel betragen die Aufwandmengen an Öladditiv in der Regel zwischen 0,01 und 2 % in Bezug auf die Spritzbrühe. Beispielsweise kann das Öladditiv nach Herstellung der Spritzbrühe in der gewünschten Konzentration in den Sprühtank gegeben werden.

Bevorzugte Öladditive enthalten Mineralöle oder ein Öl pflanzlichen Ursprungs wie beispielsweise Rapsöl, Olivenöl oder Sonnenblumenöl, emulgiertes Pflanzenöl wie das von der Rhône-Poulenc Canada Inc. erhältliche AMIGO®, Alkylester von Ölen pflanzlichen

- 30 -

Ursprungs wie beispielsweise die Methylderivate, oder ein Öl tierischen Ursprungs wie Fischöl oder Rindertalg. Besonders bevorzugt ist das „Additiv Typ A“, welches als aktive Komponenten im wesentlichen 80 Gew.% Alkylester von Fischölen und 15 Gew.% methyliertes Rapsöl, sowie 5 Gew.% an üblichen Emulgatoren und pH-Modifikatoren enthält.

Besonders bevorzugte Öladditive enthalten Alkylester von höheren Fettsäuren (C₈-C₂₂), insbesondere die Methylderivate von C₁₂-C₁₈ Fettsäuren, beispielsweise die Methylester der Laurinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure. Diese Ester sind bekannt als Methylaurat (CAS-111-82-0), Methylpalmitat (CAS-112-39-0) und Methyloleat (CAS-112-62-9). Ein bevorzugtes Fettsäuremethylesterderivat ist Emery® 2230 und 2231 (Henkel Tochtergesellschaft Cognis GMBH, DE)

Das Ausbringen und die Wirkung der Öladditive kann durch deren Kombination mit oberflächenaktiven Substanzen wie nichtionische-, anionische oder kationische Tenside verbessert werden. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind in der WO 97/34485 auf den Seiten 7 und 8 aufgezählt.

Bevorzugte oberflächenaktive Substanzen sind anionische Tenside vom Typ der Dodecylbenzylsulfonate, insbesondere die Calciumsalze davon sowie nichtionische Tenside vom Typ der Fettalkoholethoxylate. Insbesondere bevorzugt sind ethoxylierte C₁₂-C₂₂-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad zwischen 5 und 40. Beispiele für kommerziell erhältliche, bevorzugte Tenside sind die Genapol Typen (Clariant AG, Muttenz, Schweiz). Die Konzentration der oberflächenaktiven Substanzen in Bezug auf das gesamte Additiv beträgt im allgemeinen zwischen 1 und 30 Gew.%.

Beispiele für Öladditive, die aus Mischungen von Ölen bzw. Mineralölen oder deren Derivaten mit Tensiden bestehen, sind Edenor ME SU®, Turbocharge® (Zeneca Agro, Stoney Creek, Ontario, CA) oder, besonders bevorzugt, Actipron® (BP Oil UK Limited, GB).

Ferner kann die Zugabe eines organischen Lösungsmittels zu dem Öladditiv/Tensidgemisch eine weitere Steigerung der Wirkung bewirken. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Solvesso® (ESSO) oder Aromatic Solvent® (Exxon Corporation) Typen. Die Konzentration derartiger Lösungsmittel kann von 10 bis 80 Gew.% des Gesamtgewichtes betragen.

Derartige Öladditive, die beispielsweise auch in US-A-4,834,908 beschrieben sind, sind für das erfindungsgemäße Mittel besonders bevorzugt. Ein ganz besonders bevorzugtes Öladditiv ist unter dem Namen MERGE® bekannt, kann von der BASF Corporation bezogen werden und ist beispielsweise in US-A-4,834,908 in col. 5, als Example COC-1 im wesentlichen beschrieben. Ein weiteres erfindungsgemäß bevorzugtes Öladditiv ist SCORE® (Novartis Crop Protection Canada.)

Die erfindungsgemäßen Mittel sind für alle in der Landwirtschaft üblichen Applikationsmethoden wie z.B. preemergente Applikation, postemergente Applikation und Saatbeizung geeignet.

Bei der Samenbeizung werden im allgemeinen 0,001 bis 10 g Safener/kg Samen, vorzugsweise 0,05 bis 6 g Safener/kg Samen, appliziert. Wird der Safener in flüssiger Form kurz vor der Aussaat unter Samenquellung appliziert, so werden zweckmäßigerweise Safenerlösungen verwendet, welche den Wirkstoff in einer Konzentration von 1 bis 10000, vorzugsweise von 10 bis 1000 ppm, enthalten.

Zur Applikation werden die erfindungsgemäßen Safener oder Kombinationen von diesen Safenern mit den Herbiziden der Formel I bzw. den Öladditiven zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln zu Formulierungen verarbeitet, z.B. zu Emulsionskonzentraten, streichfähigen Pasten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubermitteln, Granulaten oder Mikrokapseln.

Solche Formulierungen sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 9 bis 13 beschrieben. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit flüssigen oder festen Formulierungshilfsmitteln wie z.B. Lösungsmitteln oder festen Trägerstoffen. Ferner können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden. Für diesen Zweck geeignete Lösungsmittel und feste Trägerstoffe sind z.B. in der WO 97/34485 auf der Seite 6 angegeben.

- 32 -

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 7 und 8 aufgezählt. Ferner sind auch die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside, die u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981 und M. und J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 beschrieben sind, zur Herstellung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geeignet.

Die herbiziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-% Wirkstoffgemisch aus der Verbindung der Formel I mit den erfindungsgemäßen Safenern, 0,01 bis 2 Gew.% des erfindungsgemäßen Öladditivs, 1 bis 99,9 Gew.% eines festen oder flüssigen Formulierungshilfstoffes und 0 bis 25 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.% eines Tensides. Während als Handelsware üblicherweise konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren z.B. gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle (epoxydiertes Kokosnussöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe enthalten. Für die Verwendung von erfindungsgemäßen Safenern oder sie enthaltender Mittel zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von Herbiziden der Formel I kommen verschiedene Methoden und Techniken in Betracht, wie beispielsweise die folgenden:

i) Samenbeizung

a) Beizung der Samen mit einem als Spritzpulver formulierten Wirkstoff der erfindungsgemäßen Safener durch Schütteln in einem Gefäß bis zur gleichmäßigen Verteilung auf der Samenoberfläche (Trockenbeizung). Man verwendet dabei etwa 1 bis 500 g Wirkstoff der erfindungsgemäßen Safener (4 g bis 2 kg Spritzpulver) pro 100 kg Saatgut.

- 33 -

- b) Beizung der Samen mit einem Emulsionskonzentrat der erfindungsgemäßen Safener nach der Methode a) (Naßbeizung).
- c) Beizung durch Tauchen des Saatguts in eine Brühe mit 100-1000 ppm erfindungsgemäßer Safener während 1 bis 72 Stunden und gegebenenfalls nachfolgendes Trocknen der Samen (Tauchbeizung).

Die Beizung des Saatguts oder die Behandlung des angekeimten Sämlings sind naturgemäß die bevorzugten Methoden der Applikation, weil die Wirkstoffbehandlung vollständig auf die Zielkultur gerichtet ist. Man verwendet in der Regel 1 bis 1000 g Antidot, vorzugsweise 5 bis 250 g Antidot, pro 100 kg Saatgut, wobei man je nach Methodik, die auch den Zusatz anderer Wirkstoffe oder Mikronährstoffe ermöglicht, von den angegebenen Grenzkonzentrationen nach oben oder unten abweichen kann (Wiederholungsbeize).

ii) Applikation als Tankmischung

Eine flüssige Aufarbeitung eines Gemisches von Antidot und Herbizid (gegenseitiges Mengenverhältnis zwischen 20:1 und 1:100) wird verwendet, wobei die Aufwandmenge an Herbizid 0,005 bis 5,0 kg pro Hektar beträgt. Das Öladditiv kann in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew. % in die Tankmischung gegeben werden. Solche Tankmischungen werden vor oder nach der Aussaat appliziert.

iii) Applikation in der Saatfurche

Der Safener wird als Emulsionskonzentrat, Spritzpulver oder als Granulat in die offene besäte Saatfurche eingebracht. Nach dem Decken der Saatfurche wird in üblicher Weise das Herbizid gegebenenfalls in Kombination mit dem Öladditiv im Vorauflaufverfahren appliziert.

iv) Kontrollierte Wirkstoffabgabe

Der Safener wird in Lösung auf mineralische Granulatträger oder polymerisierte Granulate (Harnstoff/Formaldehyd) aufgezogen und getrocknet. Gegebenenfalls kann ein Überzug aufgebracht werden (Umhüllungsgranulate), der es erlaubt, den Wirkstoff über einen bestimmten Zeitraum dosiert abzugeben.

Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermaßen zusammen:

(% = Gewichtsprozent; aktives Wirkstoffgemisch bezeichnet die Mischung aus Verbindung der Formel I mit den erfindungsgemäßen Safenern und gegebenenfalls mit den Öladditiven)

Emulgierbare Konzentrate:

Aktives Wirkstoffgemisch: 1 bis 90 %, vorzugsweise 5 bis 20 %

oberflächenaktives Mittel: 1 bis 30 %, vorzugsweise 10 bis 20 %

flüssiges Trägermittel: 5 bis 94 %, vorzugsweise 70 bis 85 %

Stäube:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,1 bis 10 %, vorzugsweise 0,1 bis 5 %

festes Trägermittel: 99,9 bis 90 %, vorzugsweise 99,9 bis 99 %

Suspensions-Konzentrate:

Aktives Wirkstoffgemisch: 5 bis 75 %, vorzugsweise 10 bis 50 %

Wasser: 94 bis 24 %, vorzugsweise 88 bis 30 %

oberflächenaktives Mittel: 1 bis 40 %, vorzugsweise 2 bis 30 %

Benetzbare Pulver:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,5 bis 90 %, vorzugsweise 1 bis 80 %

oberflächenaktives Mittel: 0,5 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 15 %

festes Trägermaterial: 5 bis 95 %, vorzugsweise 15 bis 90 %

Granulate:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,1 bis 30 %, vorzugsweise 0,1 bis 15 %

festes Trägermittel: 99,5 bis 70 %, vorzugsweise 97 bis 85 %

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken.

Formulierungsbeispiele für Mischungen aus Herbiziden der Formel I, Safener und Öladditiv
(% = Gewichtsprozent)

<u>F1. Emulsionskonzentrate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	25 %	50 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	6 %	8 %	6 %	8 %
Ricinusöl-polyglykolether (36 Mol EO)	4 %	-	4 %	4 %
Octylphenol-polyglykolether (7-8 Mol EO)	-	4 %	-	2 %
Cyclohexanon	-	-	10 %	20 %

- 35 -

Arom. Kohlenwasserstoff- gemisch C ₉ -C ₁₂	85 %	78 %	55 %	16 %
---	------	------	------	------

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnung mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

<u>F2. Lösungen</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	50 %	90 %
1-Methoxy-3-(3-methoxy- propoxy)-propan	-	20 %	20 %	-
Polyethylenglykol MG 400	20 %	10 %	-	-
N-Methyl-2-pyrrolidon	-	-	30 %	10 %
Arom. Kohlenwasserstoff- gemisch C ₉ -C ₁₂	75 %	60 %	-	-

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

<u>F3. Spritzpulver</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	25 %	50 %	80 %
Na-Ligninsulfonat	4 %	-	3 %	-
Na-Laurylsulfat	2 %	3 %	-	4 %
Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	-	6 %	5 %	6 %
Octylphenol-polyglykolether (7-8 Mol EO)	-	1 %	2 %	-
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	3 %	5 %	10 %
Kaolin	88 %	62 %	35 %	-

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

<u>F4. Umhüllungs-Granulate</u>	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	2 %	2 %
Anorg. Trägermaterial (\varnothing 0.1 - 1 mm)	99.0 %	93 %	83 %

wie z.B. CaCO₃ oder SiO₂

Der Wirkstoff wird in Methylchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgedampft.

<u>F5. Umhüllungs-Granulate</u>	a)	b)	c)
---------------------------------	----	----	----

- 36 -

Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Polyethyenglykol MG 200	1.0 %	2 %	3 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	1 %	2 %
Anorg. Trägermaterial	98.0 %	92 %	80 %

(\varnothing 0.1 - 1 mm)

wie z.B. CaCO_3 oder SiO_2

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethyenglykol angefeuchtete Trägermaterial gleichmäßig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

<u>F6. Extruder-Granulate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	3 %	5 %	15 %
Na-Ligninsulfonat	1.5 %	2 %	3 %	4 %
Carboxymethylcellulose	1.4 %	2 %	2 %	2 %
Kaolin	97.0 %	93 %	90 %	79 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom getrocknet.

<u>F7. Stäubemittel</u>	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	1 %	5 %
Talkum	39.9 %	49 %	35 %
Kaolin	60.0 %	50 %	60 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit den Trägerstoffen vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

<u>F8. Suspensions-Konzentrate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	3 %	10 %	25 %	50 %
Ethylenglykol	5 %	5 %	5 %	5 %
Nonylphenol-polyglykolether (15 Mol EO)	-	1 %	2 %	-
Na-Ligninsulfonat	3 %	3 %	4 %	5 %
Carboxymethylcellulose	1 %	1 %	1 %	1 %
37%ige wässrige Formaldehyd-Lösung	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
Silikonöl-Emulsion	0.8 %	0.8 %	0.8 %	0.8 %
Wasser	87 %	79 %	62 %	38 %

- 37 -

Der feingemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Es ist oft praktischer, den Wirkstoff der Formel I (gegebenenfalls in Kombination mit dem Öladditiv) und den Safener einzeln zu formulieren und sie dann kurz vor dem Ausbringen im Applikator im gewünschten Mischungsverhältnis als "Tankmischung" im Wasser zusammenzubringen. Der Wirkstoff der Formel I und der Safener können auch einzeln formuliert werden und kurz vor dem Ausbringen im Applikator im gewünschten Mischungsverhältnis als "Tankmischung" im Wasser zusammengebracht werden um anschließend das Öladditiv zuzusetzen.

Die herbizid-selektive Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel wird in den folgenden Beispielen veranschaulicht.

Biologische Beispiele

Beispiel B1: Post-emergenter Versuch:

Die Versuchspflanzen werden unter Gewächshausbedingungen in Töpfen bis zu einem Postapplikationsstadium angezogen. Als Kultursubstrat wird eine Standarderde verwendet. In einem Nachauflausstadium werden die Herbizide sowohl allein als auch in Mischung mit Safenern und/oder Öladditiven auf die Testpflanzen oder auf mit Safenern samengebeizte Kulturpflanzen appliziert. Die Applikation erfolgt als Emulsion (hergestellt aus einem Emulsionskonzentrat (Beispiel F1, c) der Prüfsubstanzen. Die Aufwandmengen richten sich nach den unter Feld- oder Gewächshausbedingungen ermittelten optimalen Dosierungen. Die Auswertung der Versuche erfolgt nach 2 bis 4 Wochen (100% Wirkung = völlig abgestorben; 0% Wirkung = keine phytotoxische Wirkung).

Die Aufwandmenge an Herbizid beträgt jeweils 25 g/ha, die Aufwandmenge an Cloquintocet-mexyl 6,25 g/ha. Als Öladditiv wird MERGE® in einer Konzentration von 1 Gew. % der Spritzbrühe verwendet.

Tabelle B1.1: Herbizide Wirkung der Verbindungen Nr. 1.007 und 1.008:

Testpflanze	Verbindung Nr. 1.007	Verbindung Nr. 1.008
Weizen	0	0

- 38 -

Apera	60	25
Alopecurus	10	20
Avena	10	20

In diesem Versuch zeigen die Herbizide Nr. 1.007 und 1.008 bei einer Aufwandmenge von 25 g/ha nur schwache bis mittelmäßige herbizide Wirkung auf die Unkräuter. Die Kulturpflanze Weizen wird bei dieser Aufwandmenge nicht geschädigt.

Tabelle B1.2: Herbizide Wirkung der Verbindungen Nr. 1.007 und 1.008 in Kombination mit dem Safener Cloquintocet-mexyl:

Testpflanze	Verbindung Nr. 1.007 + Cloquintocet-mexyl	Verbindung Nr. 1.008 + Cloquintocet-mexyl
Weizen	0	0
Apera	45	25
Alopecurus	20	15
Avena	20	15

In diesem Versuch führt die Zugabe von 6,25 g/ha an Cloquintocet-mexyl zu einer Verminderung der herbiziden Aktivität der Verbindung Nr. 1.008 bei allen getesteten Unkräutern, während bei der Verbindung Nr. 1.007 die herbizide Wirkung auf Apera von 60 % auf nur noch 45 % reduziert wird und die herbizide Wirkung auf Alopecurus und Avena von 10 % auf immer noch völlig unbefriedigende 20 % ansteigt. Die Kulturpflanze Weizen wird bei dieser Mischung nicht geschädigt.

Tabelle B1.3: Herbizide Wirkung der Verbindungen Nr. 1.007 und 1.008 in Kombination mit MERGE®:

Testpflanze	Verbindung Nr. 1.007 + MERGE®:	Verbindung Nr. 1.008 + MERGE®:
Weizen	60	50
Apera	85	90
Alopecurus	90	85
Avena	95	95

In diesem Versuch zeigen die Verbindungen Nr. 1.007 und 1.008 in Kombination mit MERGE® starke herbizide Wirkung auf alle getesteten Unkräuter. Jedoch wird gleichzeitig eine schwere Schädigung des Weizens beobachtet.

Tabelle B1.4: Herbizide Wirkung der Verbindungen Nr. 1.007 und 1.008 in Kombination mit Cloquintocet-mexyl und MERGE®:

Testpflanze	Verbindung Nr. 1.007 + Cloquintocet-mexyl + MERGE	Verbindung Nr. 1.008 + Cloquintocet-mexyl + MERGE
Weizen	0	0
Apera	85	90
Alopecurus	90	90
Avena	95	90

Die Kombination der jeweiligen Herbizide mit Cloquintocet-mexyl und MERGE® führt überraschenderweise zu einer hervorragenden Selektivität der Mischung gegenüber der Kulturpflanze. Während die Unkräuter fast vollständig vernichtet werden, bleibt der Weizen weitestgehend von der phytotoxischen Wirkung der Herbizide verschont.

Beispiel B2: Postemergenter Versuch (Versuchsbeschreibung wie unter Beispiel B1):

In diesem Versuch wird die herbizide Wirkung der Verbindung Nr. 1.008 in Kombination mit Cloquintocet-mexyl gegenüber der Wirkung der Verbindung Nr. 1.008 in Kombination mit Cloquintocet-mexyl und verschiedenen erfindungsgemäßen Öladditiven verglichen. Die Aufwandmenge an Herbizid beträgt jeweils 8 g/ha, die Aufwandmenge an Cloquintocet-mexyl 2 g/ha. Das Öladditiv wird in einer Konzentration von 0,7 Gew. % der Spritzbrühe verwendet. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen angegeben.

Tabelle B2.1: Herbizide Wirkung der Verbindung Nr. 1.008 in Kombination mit Cloquintocet-mexyl sowie der Verbindung Nr. 1.008 in Kombination mit Cloquintocet-mexyl und Emery® 2231:

Testpflanze	Verbindung Nr. 1.008 + Cloquintocet-mexyl	Verbindung Nr. 1.008 + Cloquintocet-mexyl + Emery®2231

- 40 -

Weizen	10	0
Alopecurus	0	60
Lolium	0	80

Die Kombination der Verbindung Nr. 1.008 mit Cloquintocet-mexyl zeigt bei der getesteten Aufwandmenge keine herbizide Wirkung gegen die Unkräuter, jedoch eine phytotoxische Wirkung beim Weizen von 10 %. Wird jedoch diese Mischung mit dem Öladditiv Emery®2231 kombiniert, werden die Unkräuter schwer geschädigt. Überraschenderweise wird die Nutzpflanze vollständig von der phytotoxischen Wirkung des Herbizids verschont (0 % Schädigung). Weitere Beispiele für die überraschende Selektivitätssteigerung der erfindungsgemäßen Mittel sind in den folgenden Tabellen B2.2 und B2.3 angegeben.

Tabelle B2.2: Herbizide Wirkung der Verbindung Nr. 1.008 in Kombination mit Cloquintocet-mexyl sowie der Verbindung Nr. 1.008 in Kombination mit Cloquintocet-mexyl und AMIGO®:

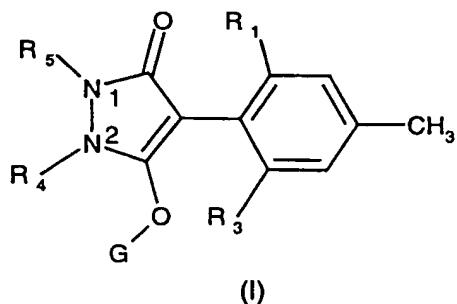
Testpflanze	Verbindung Nr. 1.008 + Cloquintocet-mexyl	Verbindung Nr. 1.008 + Cloquintocet-mexyl + AMIGO®
Weizen	10	0
Alopecurus	0	50
Lolium	0	90

Tabelle B2.3: Herbizide Wirkung der Verbindung Nr. 1.008 in Kombination mit Cloquintocet-mexyl sowie der Verbindung Nr. 1.008 in Kombination mit Cloquintocet-mexyl und Additiv Typ A:

Testpflanze	Verbindung Nr. 1.008 + Cloquintocet-mexyl	Verbindung Nr. 1.008 + Cloquintocet-mexyl + Additiv Typ A
Weizen	10	0
Alopecurus	0	30
Lolium	0	60

Patentansprüche:

1. Selektiv-herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus
 a) einer herbizid-wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I



worin

R₁ und R₃ unabhängig voneinander Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, durch Halogen substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkoxyalkyl, C₂-C₆-Alkylthioalkyl, Hydroxy, Mercapto, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, Carbonyl, Carboxyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Amino, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino bedeuten;

R₄ und R₅ zusammen eine Gruppe

-C-R₆(R₇)-O-C-R₈(R₉)-C-R₁₀(R₁₁)-C-R₁₂(R₁₃)- (Z₁),
 -C-R₁₄(R₁₅)-C-R₁₆(R₁₇)-O-C-R₁₈(R₁₉)-C-R₂₀(R₂₁)- (Z₂), oder
 -C-R₂₂(R₂₃)-C-R₂₄(R₂₅)-C-R₂₆(R₂₇)-O-C-R₂₈(R₂₉)-; (Z₃) bedeuten;

worin R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₂₈ und R₂₉ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl stehen, wobei an die Kohlenstoffatome der Gruppen Z₁, Z₂ oder Z₃ ein Alkylenring, welcher zusammen mit den Kohlenstoffatomen der Gruppen Z₁, Z₂ oder Z₃ 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthält und durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, entweder anelliert oder spiroverknüpft sein kann, oder dieser Alkylenring mindestens ein Ringatom der Gruppen Z₁, Z₂ oder Z₃ überbrückt;

G Wasserstoff, -C(X₁)-R₃₀, -C(X₂)-X₃-R₃₁, -C(X₄)-N(R₃₂)-R₃₃, -SO₂-R₃₄, ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation oder -P(X₅)(R₃₅)-R₃₆ oder -CH₂-X₆-R₃₇ bedeutet;
 X₁, X₂, X₃, X₄, X₅ und X₆ unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel bedeuten;

R_{30} , R_{31} , R_{32} und R_{33} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Cyanoalkyl, C_1 - C_{10} -Nitroalkyl, C_1 - C_{10} -Aminoalkyl, C_1 - C_5 -Alkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_8 -Dialkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_3 - C_7 .Cyclalkyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxy-alkyl, C_4 - C_{10} -Alkenyloxy-alkyl, C_4 - C_{10} -Alkinyloxy-alkyl, C_2 - C_{10} -Alkylthio-alkyl, C_1 - C_5 -Alkysulfoxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylsulfonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_8 -Alkylideneamino-oxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxycarbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Amino-carbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_8 -Dialkylamino-carbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_5 -Alkylcarbonyl-(C_1 - C_5 -alkyl)-aminoalkyl, C_3 - C_6 -Trialkylsilyl- C_1 - C_5 -alkyl, Phenyl- C_1 - C_5 -alkyl, Heteroaryl- C_1 - C_5 -alkyl, Phenoxy- C_1 - C_5 -alkyl, Heteroaryloxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Halogenalkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl, oder durch C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Halogenalkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Heteroaryl oder Heteroarylamino, durch C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Halogenalkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Heteroarylamino, Diheteroarylamino, durch C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Halogenalkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenylamino, Diphenylamino, durch C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Halogenalkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diheteroarylamino, Phenylamino, durch C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Halogenalkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diphenylamino, C_3 - C_7 -Cycloalkylamino, durch C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Halogenalkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitrosubstituiertes C_3 - C_7 -Cycloalkylamino, Di- C_3 - C_7 -cycloalkylamino, durch C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Halogenalkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Di- C_3 - C_7 -cycloalkylamino, C_3 - C_7 -Cycloalkoxy oder durch C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Halogenalkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes C_3 - C_7 -Cycloalkoxy bedeuten;

R_{34} , R_{35} und R_{36} Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Cyanoalkyl, C_1 - C_{10} -Nitroalkyl, C_1 - C_{10} -Aminoalkyl, C_1 - C_5 -Alkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_8 -Dialkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_3 - C_7 .Cyclalkyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxy-alkyl, C_4 - C_{10} -Alkenyloxy-alkyl, C_4 - C_{10} -Alkinyloxy-alkyl, C_2 - C_{10} -Alkylthio-alkyl, C_1 - C_5 -Alkysulfoxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylsulfonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_8 -Alkylideneamino-oxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxycarbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Amino-carbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_8 -Dialkylamino-carbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_5 -Alkylcarbonyl-(C_1 - C_5 -alkyl)-aminoalkyl, C_3 - C_6 -Trialkylsilyl- C_1 - C_5 -alkyl, Phenyl- C_1 - C_5 -alkyl, Heteroaryl- C_1 - C_5 -alkyl, Phenoxy- C_1 - C_5 -alkyl, Heteroaryloxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Halogenalkenyl, C_3 -

C₈-Cycloalkyl, Phenyl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Heteroaryl oder Heteroarylarnino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Heteroarylarnino, Diheteroarylarnino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diheteroarylarnino, Phenylarnino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenylarnino, Diphenylarnino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diphenylarnino, C₃-C₇-Cycloalkylarnino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes C₃-C₇-Cycloalkylarnino, Di-C₃-C₇-cycloalkylarnino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Di-C₃-C₇-cycloalkylarnino, C₃-C₇-Cycloalkoxy, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes C₃-C₇-Cycloalkoxy, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Halogenalkoxy, C₁-C₅-Alkylarnino, C₂-C₈-Dialkylarnino sowie Benzyloxy oder Phenoxy, wobei die Benzyl- und Phenylgruppen ihrerseits durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano, Formyl, Acetyl, Propionyl, Carboxyl, C₁-C₅-Alkoxy carbonyl, Methylthio, Ethylthio, oder Nitro substituiert sein können, bedeuten; und

R₃₇ C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Cyanoalkyl, C₁-C₁₀-Nitroalkyl, C₁-C₁₀-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylarnino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylarnino-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-Cyclalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₀-Alkoxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkenyloxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkinyloxy-alkyl, C₂-C₁₀-Alkylthio-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfoxyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Alkylideneamino-oxy-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkoxy carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Amino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylarnino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonylarnino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkylcarbonyl-(C₁-C₅-alkyl)-arninoalkyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, Phenyl-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, Phenoxy-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Heteroaryl, oder Heteroarylarnino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Heteroarylarnino, Diheteroarylarnino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes

Diheteroarylarnino, Phenylarnino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenylarnino, Diphenylarnino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diphenylarnino, C₃-C₇-Cycloalkylarnino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes C₃-C₇-Cycloalkylarnino, Di-C₃-C₇-cycloalkylarnino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Di-C₃-C₇-cycloalkylarnino, C₃-C₇-Cycloalkoxy, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes C₃-C₇-Cycloalkoxy oder C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl bedeutet; sowie Salze und Diastereomere der Verbindungen der Formel I, mit der Maßgabe, daß R₁ und R₃ nicht gleichzeitig für Methyl stehen;

- b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge eines Safeners ausgewählt aus Cloquintocet, einem Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation des Cloquintocets, Cloquintocet-methyl, Mefenpyr, einem Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation des Mefenpyrs und Mefenpyr-diethyl; und
- c) einem Additiv enthaltend ein Öl pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, oder ein Mineralöl, deren Alkylester oder Mischungen dieser Öle und Ölderivate, enthält.

2. Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern und Gräsern in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder Stecklinge oder deren Anbaufläche mit einem Mittel gemäß Anspruch 1 behandelt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Nutzpflanzenkulturen um Getreide oder Mais handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08659

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N43/90 A01N47/18 A01N47/06 // (A01N43/90, 43:56, 43:42, 37:06, 37:02, 27:00, 25:32), (A01N47/18, 43:56, 43:42, 37:06, 37:02, 27:00, 25:32), (A01N47/06, 43:56, 43:42, 37:06, 37:02, 27:00, 25:32)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96 11574 A (CIBA GEIGY AG ; GLOCK JUTTA (CH); HUDETZ MANFRED (US); KERBER ELMAR) 25 April 1996 (1996-04-25) page 1, paragraph 4 -page 4 page 10 -page 11 page 86, paragraph 2 page 88, paragraph 6 ---	1-3
Y	WO 96 21652 A (CIBA GEIGY AG ; BOEGER MANFRED (DE); MAIENFISCH PETER (CH); CEDERBA) 18 July 1996 (1996-07-18) cited in the application page 1 -page 4 page 16, paragraph 8 -page 20 page 29, paragraph 3 ---	1-3 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- °A° document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- °E° earlier document but published on or after the international filing date
- °L° document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- °O° document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- °P° document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

°T° later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

°X° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

°Y° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

°&° document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

27 December 2000

05/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lamers, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08659

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 834 908 A (HAZEN JAMES L ET AL) 30 May 1989 (1989-05-30) cited in the application column 1, line 58 -column 4, line 49 ---	1-3
P,X	WO 00 47585 A (NOVARTIS ERFIND VERWALT GMBH ;MUEHLEBACH MICHEL (CH); GLOCK JUTTA) 17 August 2000 (2000-08-17) page 1 -page 2 page 29 -page 31 page 45, paragraph 1 ---	1-3
P,X	WO 99 47525 A (NOVARTIS ERFINDUNGEN VERWALTUN ;MUEHLEBACH MICHEL (CH); GLOCK JUTTA) 23 September 1999 (1999-09-23) page 1 -page 2 page 19 -page 20 page 43, paragraph 4 page 44, paragraph 6 -page 45, paragraph 1 ---	1-3
A	WO 98 13361 A (SZCZEPANSKI HENRY ;CIBA GEIGY AG (CH); TOBLER HANS (CH); FOERY WER) 2 April 1998 (1998-04-02) page 1 page 42 page 49, paragraph 5 ---	1-3

Information on patent family members				International Application No PCT/EP 00/08659	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
WO 9611574	A 25-04-1996	AU 3653695 A		06-05-1996	
		BR 9509374 A		30-12-1997	
		CA 2199636 A		25-04-1996	
		EP 0786937 A		06-08-1997	
		JP 10507189 T		14-07-1998	
		PL 319092 A		21-07-1997	
		ZA 9508712 A		10-07-1996	
WO 9621652	A 18-07-1996	AU 4435396 A		31-07-1996	
		BR 9600088 A		27-01-1998	
		CA 2210286 A		18-07-1996	
		CN 1175248 A		04-03-1998	
		EP 0804422 A		05-11-1997	
		JP 10512248 T		24-11-1998	
		TR 960702 A		21-08-1996	
		ZA 9600243 A		19-08-1996	
US 4834908	A 30-05-1989	CA 1302720 A		09-06-1992	
		US 5102442 A		07-04-1992	
		US 5238604 A		24-08-1993	
WO 0047585	A 17-08-2000	AU 2623399 A		29-08-2000	
WO 9947525	A 23-09-1999	AU 3410999 A		11-10-1999	
		EP 1062217 A		27-12-2000	
WO 9813361	A 02-04-1998	AU 4778097 A		17-04-1998	
		EP 0929543 A		21-07-1999	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08659

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N43/90 A01N47/18 A01N47/06 // (A01N43/90, 43:56, 43:42, 37:06, 37:02, 27:00, 25:32), (A01N47/18, 43:56, 43:42, 37:06, 37:02, 27:00, 25:32), (A01N47/06, 43:56, 43:42, 37:06, 37:02, 27:00, 25:32)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 96 11574 A (CIBA GEIGY AG ; GLOCK JUTTA (CH); HUDETZ MANFRED (US); KERBER ELMAR) 25. April 1996 (1996-04-25) Seite 1, Absatz 4 -Seite 4 Seite 10 -Seite 11 Seite 86, Absatz 2 Seite 88, Absatz 6 ---	1-3
Y	WO 96 21652 A (CIBA GEIGY AG ; BOEGER MANFRED (DE); MAIENFISCH PETER (CH); CEDERBA) 18. Juli 1996 (1996-07-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 1 -Seite 4 Seite 16, Absatz 8 -Seite 20 Seite 29, Absatz 3 ---	1-3 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27. Dezember 2000

05/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lamers, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08659

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
Y	US 4 834 908 A (HAZEN JAMES L ET AL) 30. Mai 1989 (1989-05-30) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 58 -Spalte 4, Zeile 49 ---	1-3
P, X	WO 00 47585 A (NOVARTIS ERFIND VERWALT GMBH ;MUEHLEBACH MICHEL (CH); GLOCK JUTTA) 17. August 2000 (2000-08-17) Seite 1 -Seite 2 Seite 29 -Seite 31 Seite 45, Absatz 1 ---	1-3
P, X	WO 99 47525 A (NOVARTIS ERFINDUNGEN VERWALTUN ;MUEHLEBACH MICHEL (CH); GLOCK JUTT) 23. September 1999 (1999-09-23) Seite 1 -Seite 2 Seite 19 -Seite 20 Seite 43, Absatz 4 Seite 44, Absatz 6 -Seite 45, Absatz 1 ---	1-3
A	WO 98 13361 A (SZCZEPANSKI HENRY ;CIBA GEIGY AG (CH); TOBLER HANS (CH); FOERY WER) 2. April 1998 (1998-04-02) Seite 1 Seite 42 Seite 49, Absatz 5 -----	1-3

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08659

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
WO 9611574 A	25-04-1996	AU	3653695 A		06-05-1996
		BR	9509374 A		30-12-1997
		CA	2199636 A		25-04-1996
		EP	0786937 A		06-08-1997
		JP	10507189 T		14-07-1998
		PL	319092 A		21-07-1997
		ZA	9508712 A		10-07-1996
WO 9621652 A	18-07-1996	AU	4435396 A		31-07-1996
		BR	9600088 A		27-01-1998
		CA	2210286 A		18-07-1996
		CN	1175248 A		04-03-1998
		EP	0804422 A		05-11-1997
		JP	10512248 T		24-11-1998
		TR	960702 A		21-08-1996
		ZA	9600243 A		19-08-1996
US 4834908 A	30-05-1989	CA	1302720 A		09-06-1992
		US	5102442 A		07-04-1992
		US	5238604 A		24-08-1993
WO 0047585 A	17-08-2000	AU	2623399 A		29-08-2000
WO 9947525 A	23-09-1999	AU	3410999 A		11-10-1999
		EP	1062217 A		27-12-2000
WO 9813361 A	02-04-1998	AU	4778097 A		17-04-1998
		EP	0929543 A		21-07-1999